

# 第一章

## 纺丝流体的流变性和挤出过程

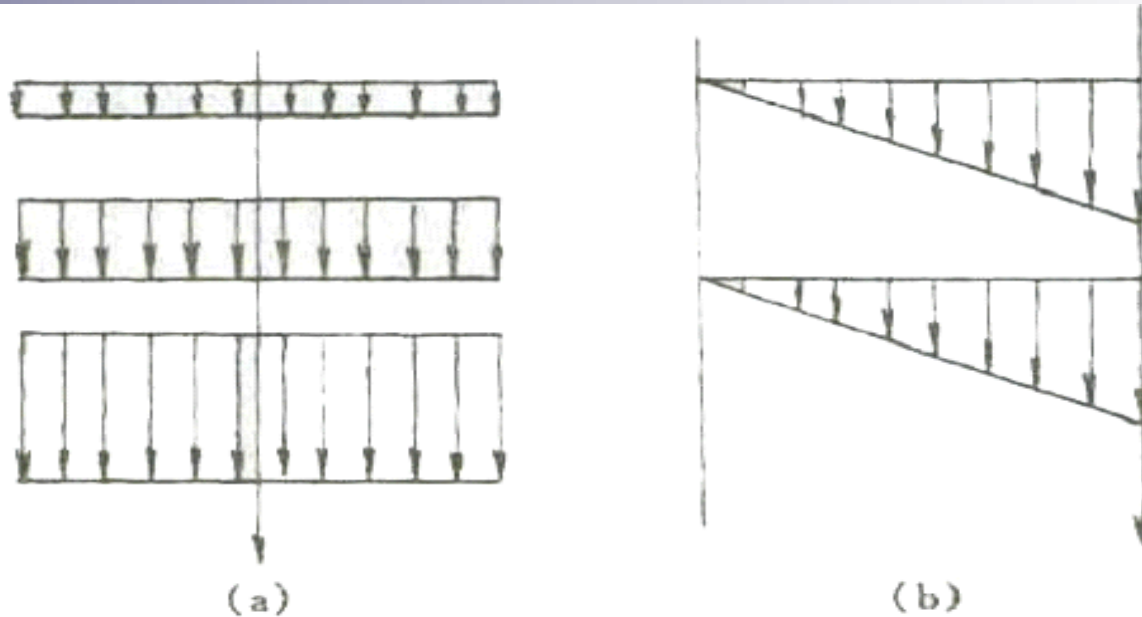


# 第一节 流变学基本概念

- **1. 流变性：**材料在外力作用下表现出流动与变形的特性。
- **2. 流变学：**研究材料流动与形变规律的科学。
- 流变学研究的不是物体的整体运动（这是古典力学研究的范畴）而是物体内部连续质点间的相对运动。当物体受外力作用时流动与变形的情况与材料本身的性质有关，所以流变学属于材料科学范畴。



### 3. 流动场:



#### **(a) 拉伸流动:**

流体内部质点速度沿着流动方向发生变化、垂直于流动方向是相等的。

存在纵向速度梯度


纺丝流体出喷丝孔后在卷绕张力的作用下发生的是拉伸流动。

#### **(b) 剪切流动:**


流体内部质点速度仅沿着与流动方向垂直的方向发生变化。

存在横向速度梯度

高聚物在管道、喷丝孔中的流动

- 
- **化学纤维在纺丝、拉伸和热定型过程中都伴随着复杂的流动和变形，即使是成品纤维在使用的过程中，也会发生不同程度的变形，因此高聚物流变学是化纤成型理论的主要基础。（当然也是塑料、橡胶等成型的主要基础）**
  - **深刻了解聚合物在加工过程中的流变行为及其规律，对加工工艺的合理选择、正确操作条件的确定、加工设备的优化设计、获得性能良好的制品等都具有相当重要的意义。**



- 
- 聚合物兼具粘性和弹性，流变性问题更为复杂。包括：

**(1)**非牛顿剪切粘性

**(2)**拉伸粘性

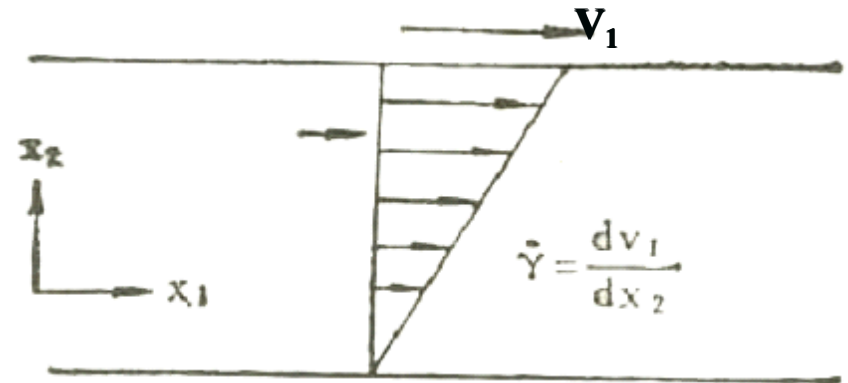
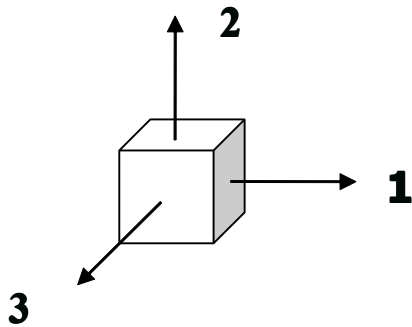
**(3)**弹性



## 第二节 纺丝流体的非牛顿剪切粘性

### 一、聚物流体的流动特征

- ◆ 剪切流动可以把它看成是一层层彼此相邻的薄层液体沿外力作用方向进行的相对滑移，



$$\text{横向速度梯度} = \frac{dv_1}{dx_2} = \frac{d}{dx_2} \left( \frac{dx_1}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left( \frac{dx_1}{dx_2} \right) = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}$$

## 流变学物理量:

- $\dot{\gamma}$  ——剪切应变速率，简称剪切速率，为在垂直于流动方向上的速度梯度，**s<sup>-1</sup>**。
- $\eta$  ——剪切粘度，简称粘度，流体流动时内摩擦阻力的大小或流动性的好坏，粘度大，内摩擦阻力大，流动性差，**Pa·s**。
- $\sigma_{12}$  ——剪切应力，单位面积液层上所受的力，**Pa**、**N·s/m<sup>2</sup>**。

$$\sigma_{12} = F / A$$

作用力方向      作用面的法向方向

## 1. 牛顿流体

- 流体的流动行为符合牛顿流动定律，即流体的剪切应力与剪切速率成正比。流动方程：

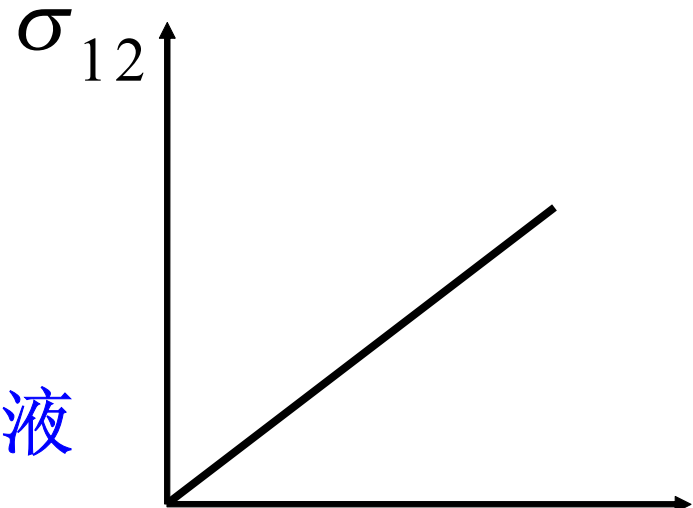
$$\sigma_{12} = \eta \dot{\gamma}$$

牛顿流体的粘度与切应力和切变速率无关。

- 切应力和切变速率的关系曲线为一直线，
- 直线的斜率即为牛顿流体粘度。

符合牛顿流动行为的流体：

- 低分子液体
- 高分子稀溶液
- 切变速率较低时的高分子溶液





## 2. 非牛顿流体

不符合牛顿流动定律的液体统称为非牛顿流体。

### (1) 宾哈姆（**Bingham**）流体或称塑性流体

■ 流动方程：
$$\sigma_{12} - \sigma_y = \eta \dot{\gamma}$$

式中： $\sigma_y$  —— 屈服应力。

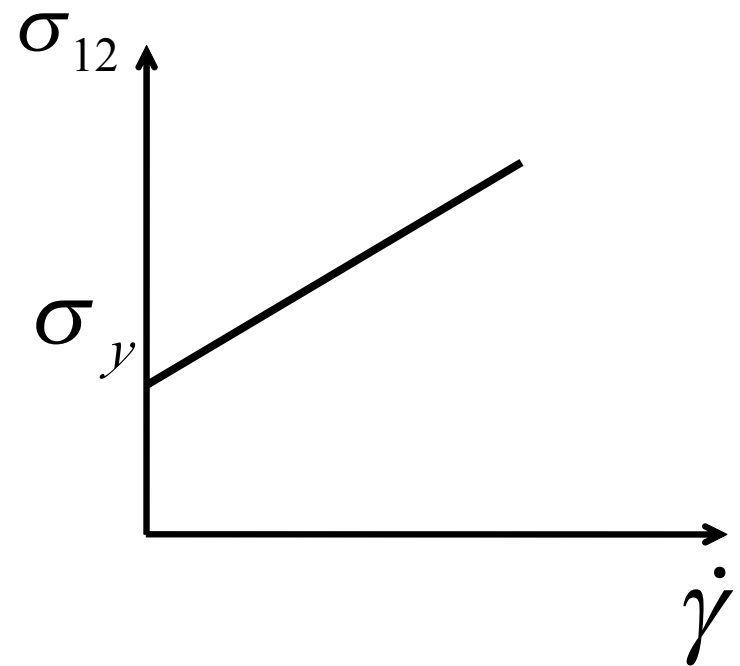
■ 特点：

当  $\sigma_{12} < \sigma_y$  时，不流动

当  $\sigma_{12} > \sigma_y$  时，牛顿流动

■ 油漆、泥浆、牙膏、沥青、

■ 脂肪等均属于宾哈姆流体。



## (2) 切力变稀流体或称假塑性流体

流动方程:  $\sigma_{12} = K\dot{\gamma}^n = \eta_a\dot{\gamma} \quad (n < 1)$

$\eta_a$  —— 表观粘度

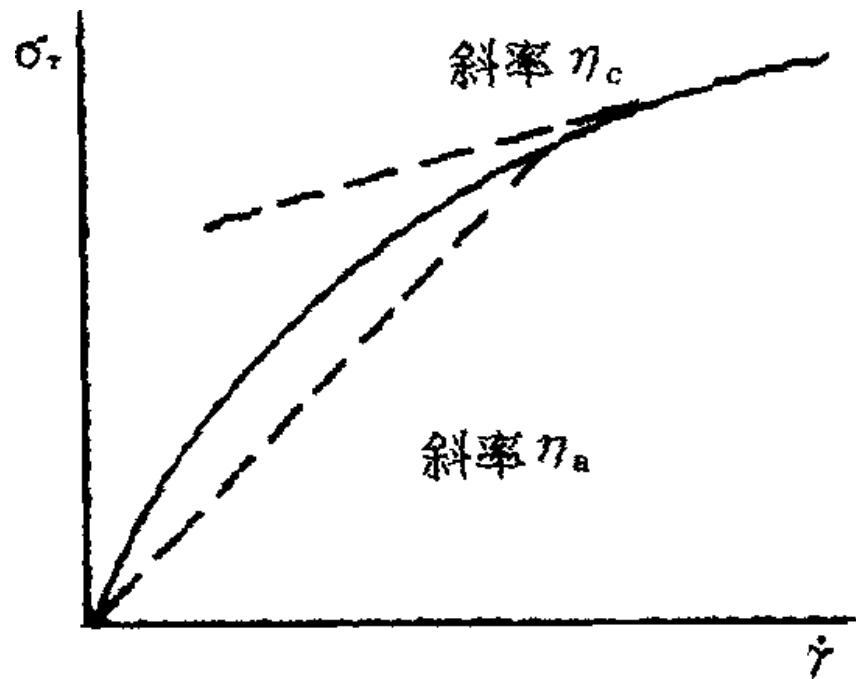
$$\eta_a = K\dot{\gamma}^{n-1} = \sigma_{12} / \dot{\gamma} \quad (n < 1)$$

**K** —— 稠度系数,

**n** —— 流动指数或非牛顿指数。表征流体偏离牛顿流动的程度。

- 表观粘度随剪切速率的增加而减小，故称切力变稀流体。

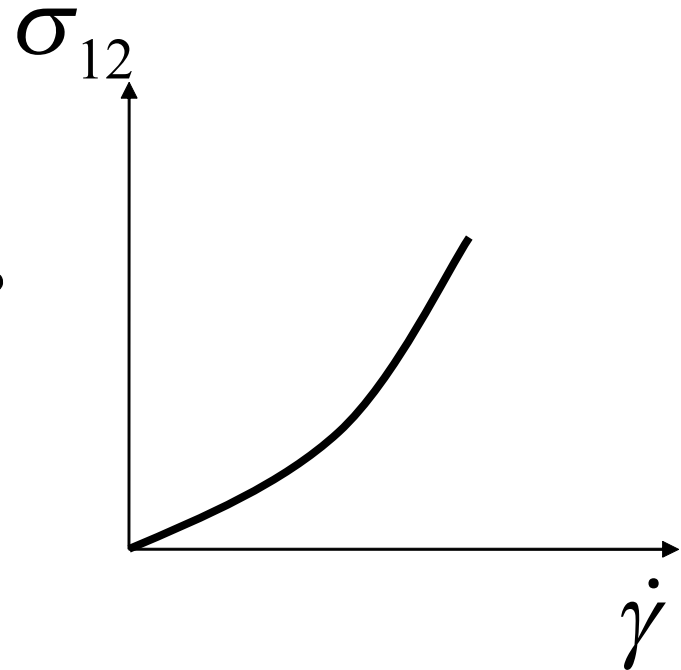
- 其流动曲线通过原点，即在很小的剪切应力下就开始流动，曲线的切点交于纵轴的某一值，所以似乎又有一屈服点，故称作假塑性流体。
- 大部分聚合物熔体和浓溶液都属切力变稀流体。
- **$n=1$**  即为牛顿流体。



### (3) 切力增稠流体或称胀流性流体

流动方程:  $\sigma_{12} = K\dot{\gamma}^n = \eta_a\dot{\gamma} \text{ (} n > 1 \text{)}$

- 表观粘度随剪切速率的增加而增大，故称切力增稠流体。
- 一般含固体量较高的悬浮体和聚合物—填料等属于此类。



## 二、聚物流体的流动曲线

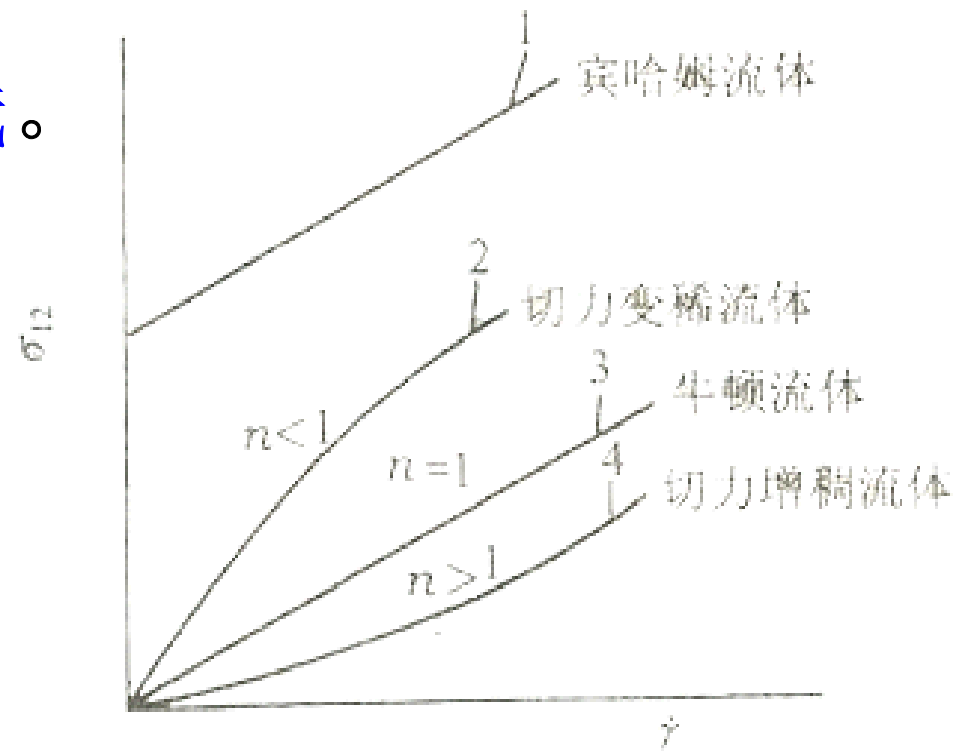
• 切应力和切变速率的关系曲线称作流动曲线。

1. 用 $\sigma_{12}$  对 $\dot{\gamma}$  作图

**$n < 1$**  切力变稀流体

**$n = 1$**  牛顿流体

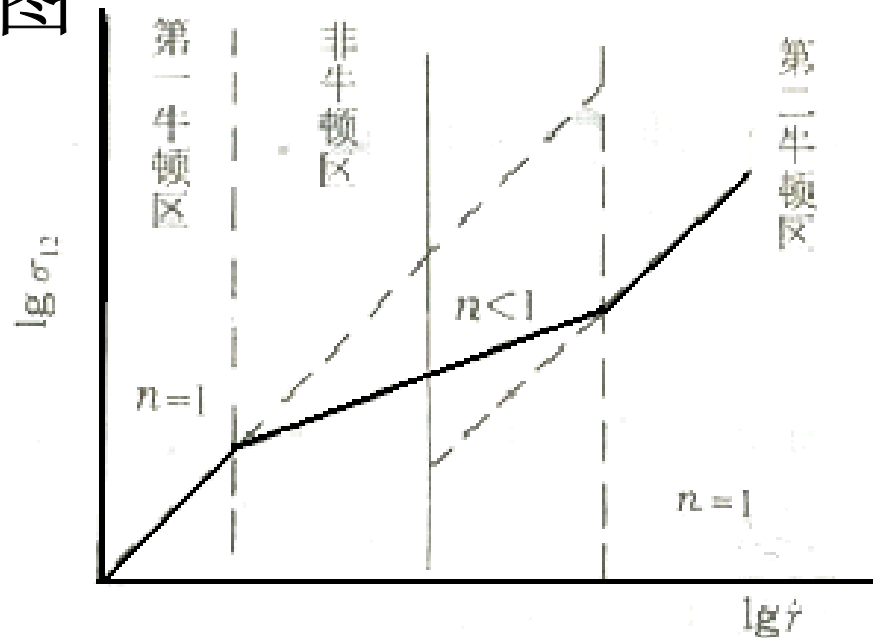
**$n > 1$**  切力增稠流体



各种流体的流动曲线

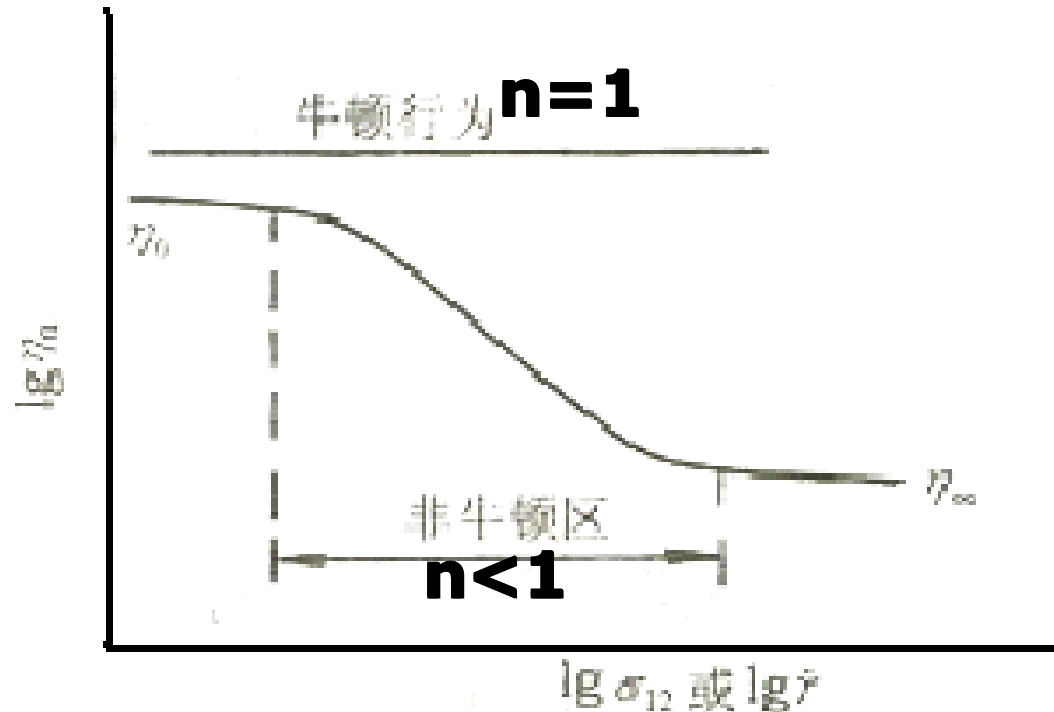
## 2. 用 $\lg \sigma_{12}$ 对 $\lg \dot{\gamma}$ 作图

- 在大的剪切速率范围内，当剪切速率较低时，流动呈牛顿型，该粘度为零切粘度  $\eta_0$ ；

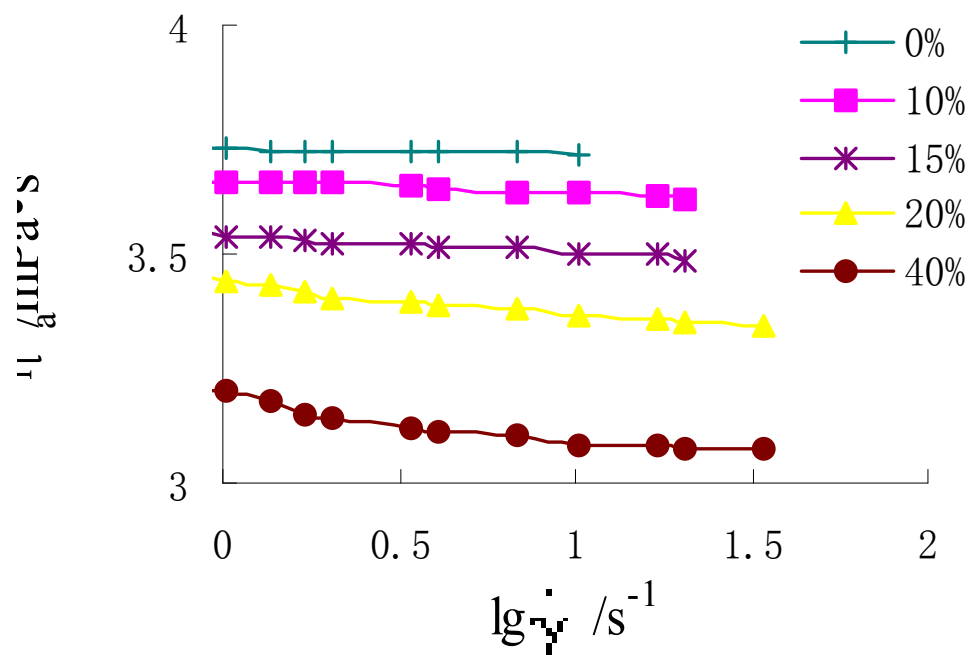


- 当剪切速率增大到某极限值以上时，流体开始呈现切力变稀现象，表观粘度  $\eta_a$  随剪切速率增大而不断下降；
- 继续提高切变速率，流体又表现为牛顿流动，相应的粘度称为极限牛顿粘度  $\eta_\infty$ 。

### 3. 用 $\lg \eta_a$ 对 $\lg \dot{\gamma}$ 作图



- 流动指数  $n$  表征流体偏离牛顿流动的程度。
- 如果  $n$  越小，则随着切变速率的增加表观粘度下降越烈，粘度的稳定性差。



不同蛋白含量的大豆/粘胶共混流体的流动曲线

大豆蛋白/粘胶共混流体20℃下非牛顿指数n

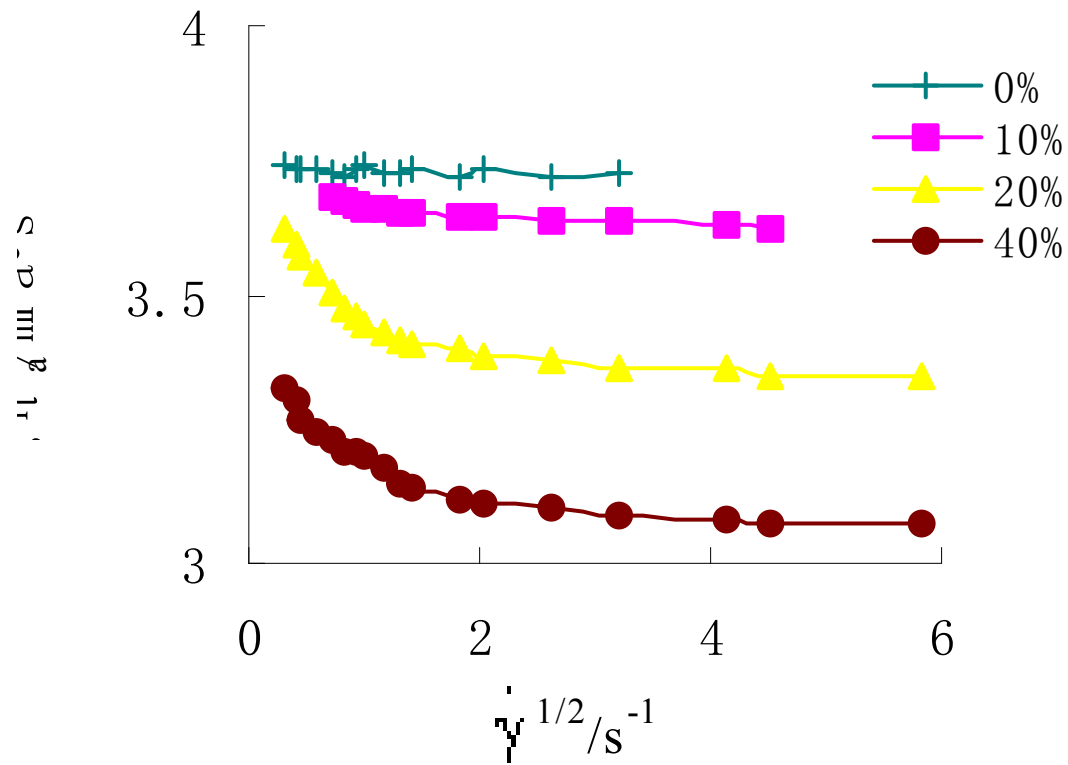
蛋白含量/%	0	10	15	20	40
<b>n</b>	<b>0.985</b>	<b>0.973</b>	<b>0.968</b>	<b>0.924</b>	<b>0.922</b>



#### 4. 用 $\lg \eta_a$ 对 $\dot{\gamma}^{1/2}$ 作图

结构粘度指数: 
$$\Delta \eta \equiv - \left( \frac{d \lg \eta_a}{d \dot{\gamma}^{1/2}} \right) \times 10^2$$

- $\Delta \eta$  表征流体结构化的程度。在非牛顿区内，切力变稀流体的  $\Delta \eta > 0$ ；切力增稠流体的  $\Delta \eta < 0$ 。
- $\Delta \eta$  越大，表明纺丝流体的结构化程度越大。粘胶原液的可纺性与  $\Delta \eta$  值的大小有关。粘胶原液结构化程度越小，不但可纺性较好，成品纤维的质量也好。



**T=20°C**

不同浓度的大豆蛋白/粘胶共混流体的流动曲线

### 三、聚物流体切力变稀的原因

- 高分子特点：

分子量大，分子链长；

分子链柔性大，可卷曲；

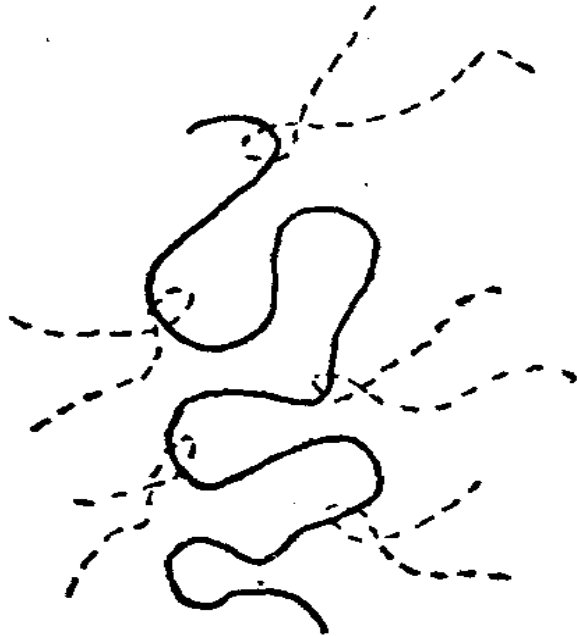
分子间作用力大。

- 纺丝流体切力变稀的原因在与大分子链间发生的缠结。当线性大分子的分子量超过某一定临界值 $M_c$ 以上时，大分子链之间形成了缠结点。

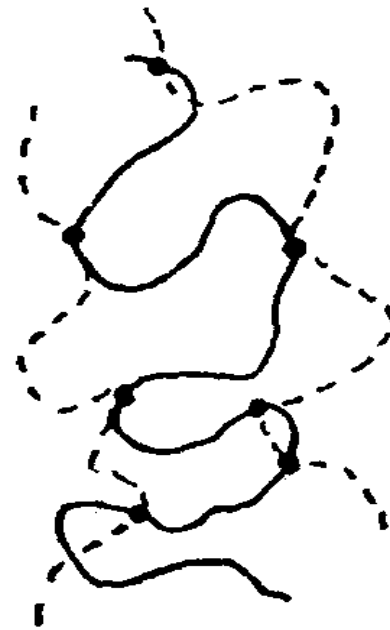


## ■ 两种不同的大分子链间缠结形式

**(a)**位相几何学的缠结      **(b)**分子间力的键合



(a)



(b)

拟网络结构理论：聚物流体中的缠结点具有瞬变性，可不断拆散和重建，并在某一特定条件下达到动态平衡，因此，此种流体可看成瞬变网络体系。



## 1. 大分子链间缠结点的解除

当切应力增大（ $\dot{\gamma}$  增大）时，部分缠结点被拆除。缠结点浓度的下降使表观粘度下降。

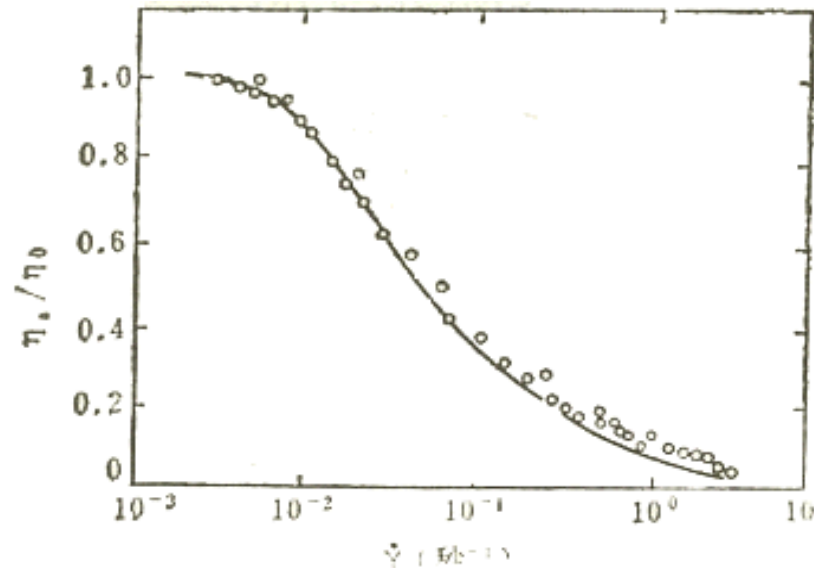
## 2. 大分子链段取向效应

当  $\dot{\gamma}$  增大时，链段在流场中发生取向。因而流层间的内摩擦减小，表观粘度的下降。

链段取向的另一后果是瞬变网络机构因贮存内应力而产生弹性形变，因而非牛顿粘弹性体往往是在切力变稀的同时显现弹性现象，这也就是在表观粘度中往往包括有弹性贡献的原因。

### 3. 大分子链的脱溶剂化

- 对于高聚物浓溶液来说，切力变稀还有另外一个原因，当切应力增大时，大分子链发生脱溶剂化，使大分子链有效尺寸变小，引起粘度下降。



聚乙烯熔体的流动曲线



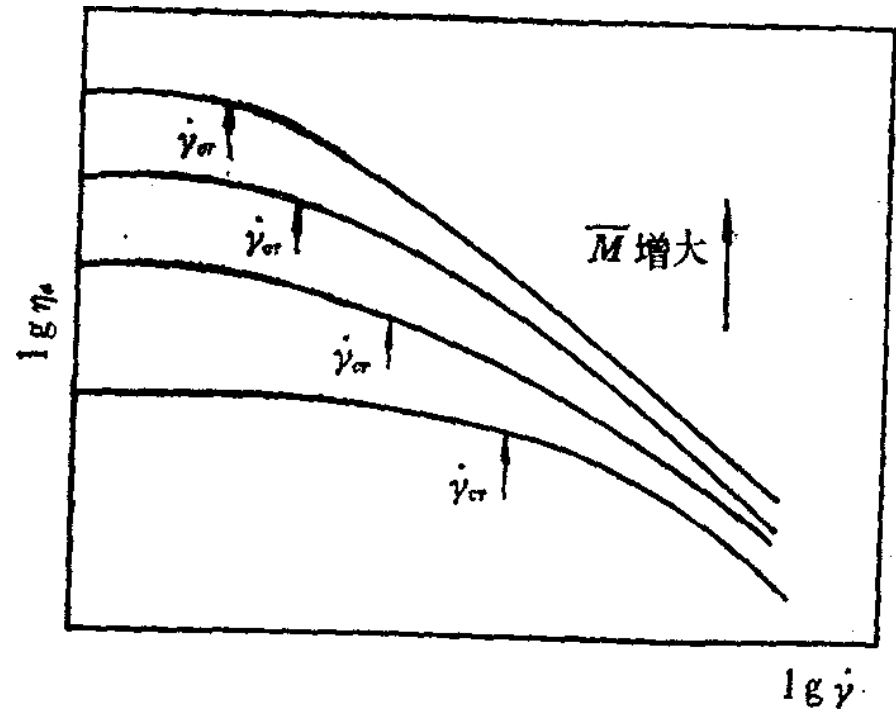
## 四、流动曲线对聚合物加工的指导意义

- 流动曲线在较宽广的切变速率范围内描述了纺丝流体的剪切粘性。这种剪切粘性是其内在结构的反映。当纺丝流体内高聚物的链结构、分子量、分子量分布以及链间结构化程度发生变化时，流动曲线相应地发生变化。

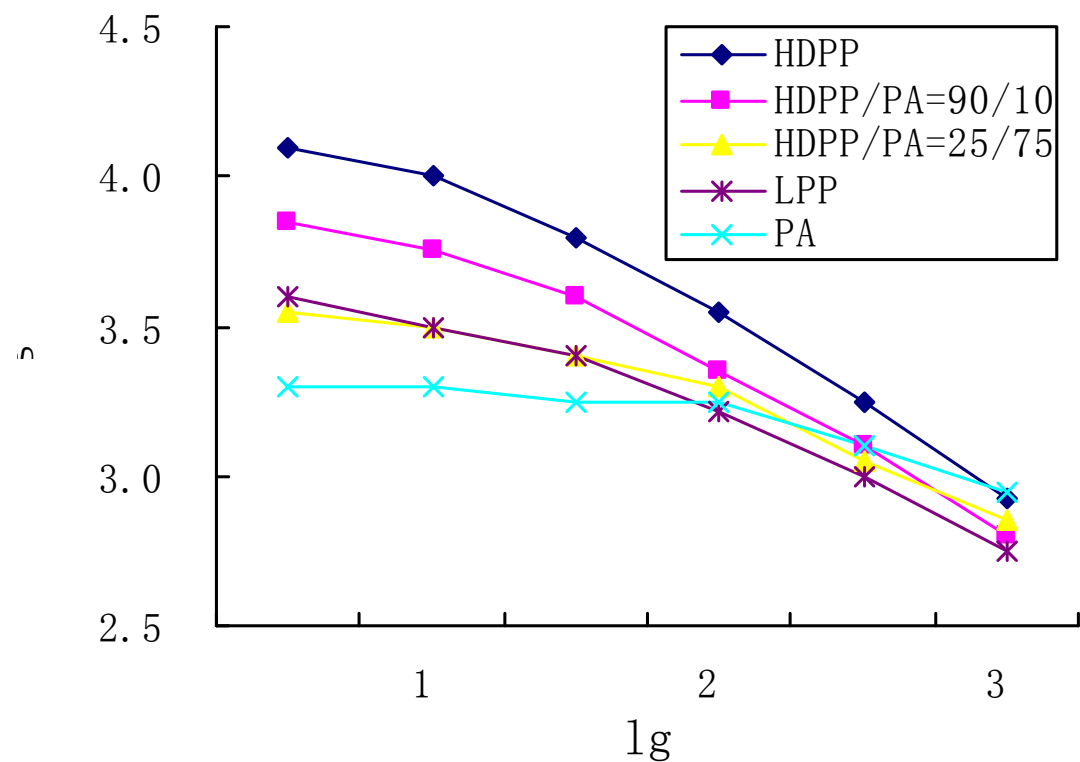
## 1. 观察分子量的变化

当高聚物分子量分布相似时，流动曲线随平均分子量的增大而上移，非牛顿性增加，流动稳定性变差。

$$\begin{aligned} \bar{M} \uparrow &\rightarrow \eta_a \uparrow \quad \eta_0 \uparrow \\ &\rightarrow \dot{\gamma}_{cr} \downarrow \\ &\rightarrow n \downarrow \end{aligned}$$







剪切速率  $\dot{\gamma}=100\text{s}^{-1}$ 时熔体的非牛顿指数

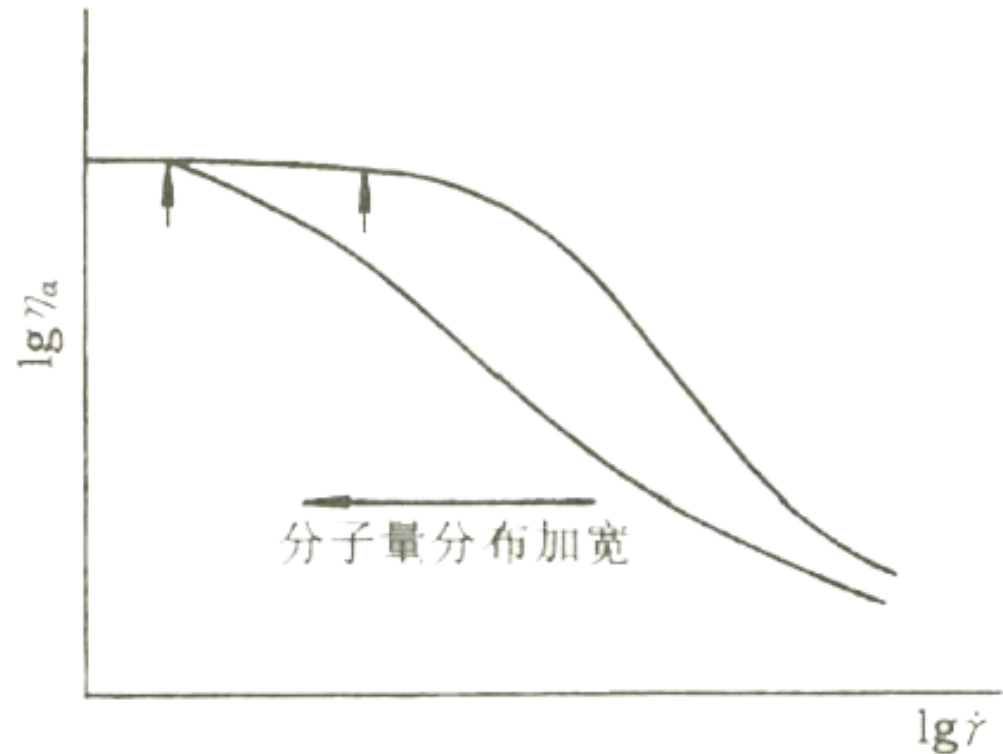
<b>n</b>	<b>HDPP</b>	<b>HDPP / PA =85/15</b>	<b>HDPP / PA =25/ 75</b>	<b>PA</b>	<b>LPP</b>
<b>240°C</b>	<b>0.43</b>	<b>0.48</b>		<b>0.75</b>	
<b>260°C</b>	<b>0.45</b>	<b>0.50</b>	<b>0.67</b>	<b>0.80</b>	<b>0.55</b>

## 2. 观察分子量分布情况

- 当平均分子量相近时，零切粘度 $\eta_0$ 相同，流动曲线随分子量分布宽度的增大而左移，流动稳定性变差。

- 分子量分布宽度  $\uparrow$

$$\rightarrow \dot{\gamma}_{cr} \downarrow$$



### 3. 观察温度的变化

升高温度使流动曲线  
下移，流动稳定性增加。

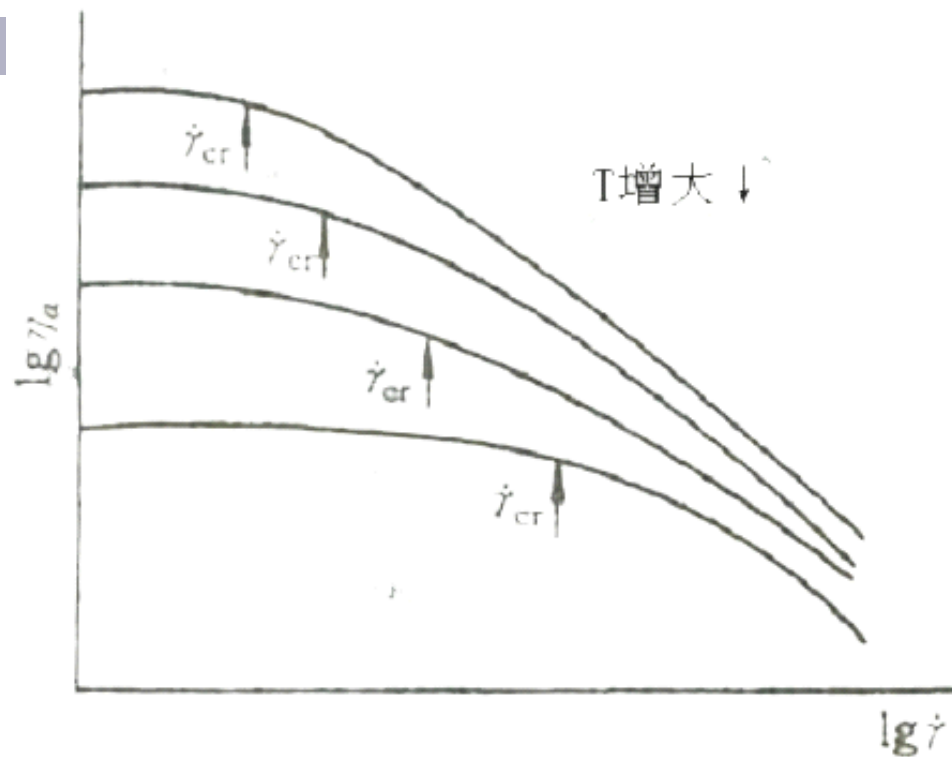
$$T \uparrow \rightarrow \eta_a \downarrow \quad \eta_0 \downarrow$$

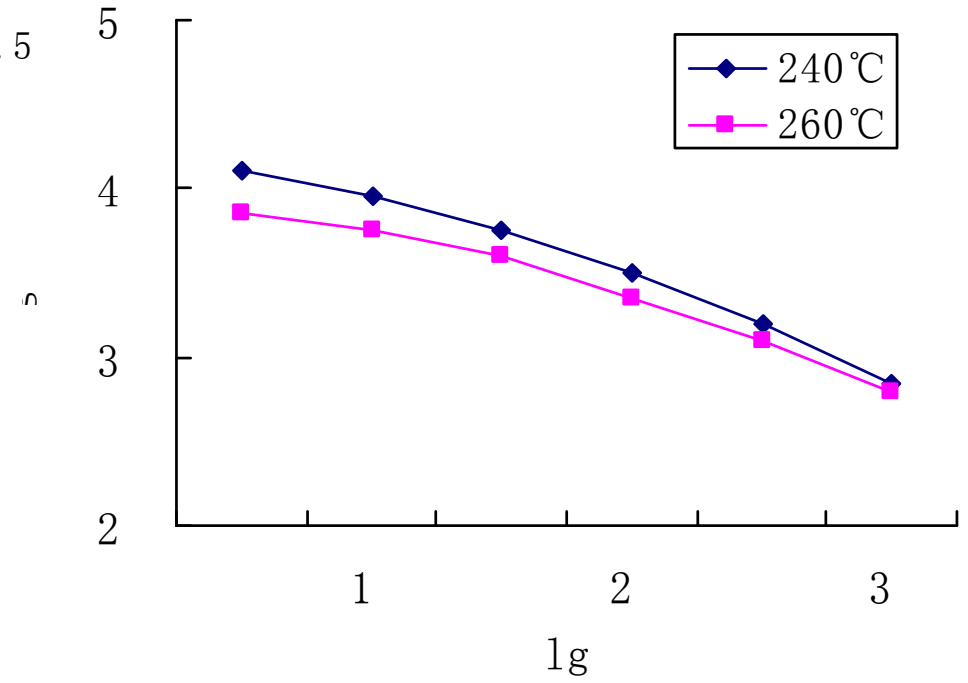
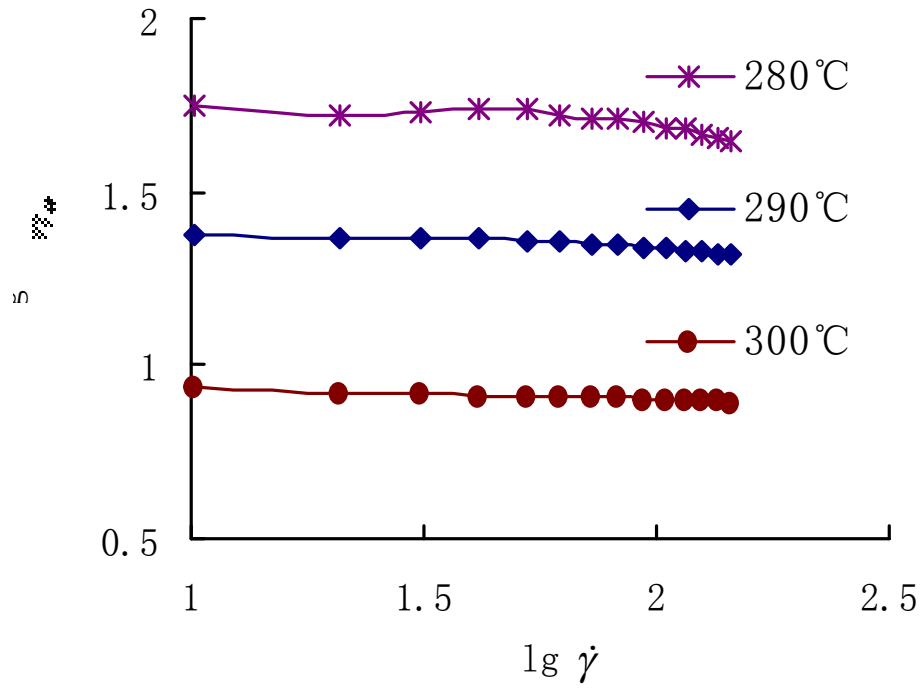
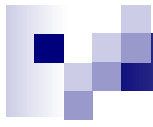
$$\rightarrow \dot{\gamma}_{cr} \uparrow$$

$$\rightarrow n \uparrow$$

剪切速率  $\dot{\gamma} = 100 \text{s}^{-1}$  时聚酯熔体的非牛顿指数

<b>n</b>	<b>280°C</b>	<b>290°C</b>	<b>300°C</b>
<b>11R</b>	<b>0.90</b>	<b>0.94</b>	<b>0.97</b>







## 成纤高聚物中

- **PET、PA6** 非牛顿性较小，流动指数较大、接近于**1**，在较宽的剪切速率范围内，粘度保持恒定。
- **PP、PE**非牛顿性较大，流动指数较小，在较宽的剪切速率范围内，粘度变化较大。
- **PP、PE** 比**PET、PA6**的分子量大一个数量级，分子量分布宽。

# 五、影响聚物流体剪切粘性的因素

## (一) 聚合物分子结构的影响

### 1. 链结构的影响

#### (1) 链柔性

大分子链柔性  $\uparrow$ ，缠结点  $\uparrow \rightarrow \eta_0 \uparrow \quad n \downarrow$   
(聚丙烯)

大分子链刚性  $\uparrow$ ，缠结点  $\uparrow \rightarrow \eta_0 \uparrow \quad n \downarrow$   
(聚对苯二甲酸乙二酯)

#### (2) 支链

相同  $M$  下：  
短支链数  $\uparrow$ ， $\eta_a \downarrow$ ；  
支链长度  $\uparrow$ ， $\eta_a \uparrow$ ；  
长支链数  $\uparrow$ ， $\eta_a \uparrow$ 。

## 2. 平均分子量的影响

### (1) 对 $\eta_0$ 的影响 (Flory方程)

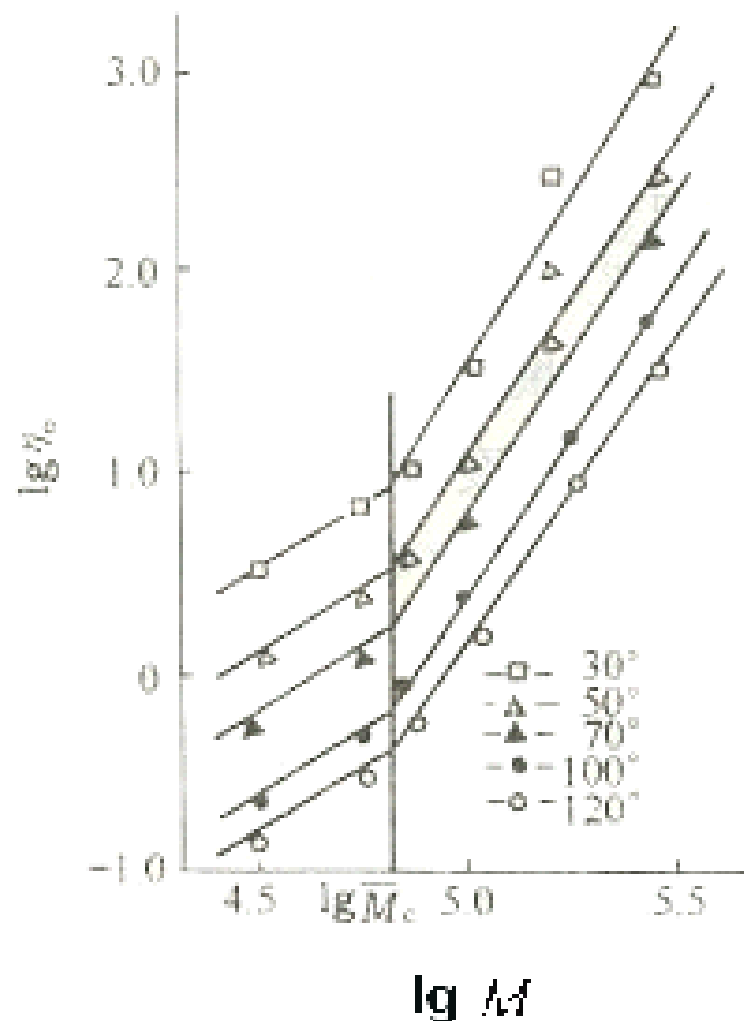
$$\eta_0 = K\overline{M}^\alpha \quad (\text{经验公式})$$

式中 $K$ 、 $\alpha$ 均为经验常数。

纺丝流体的零切粘度强烈地依赖于高聚物的平均分子量。

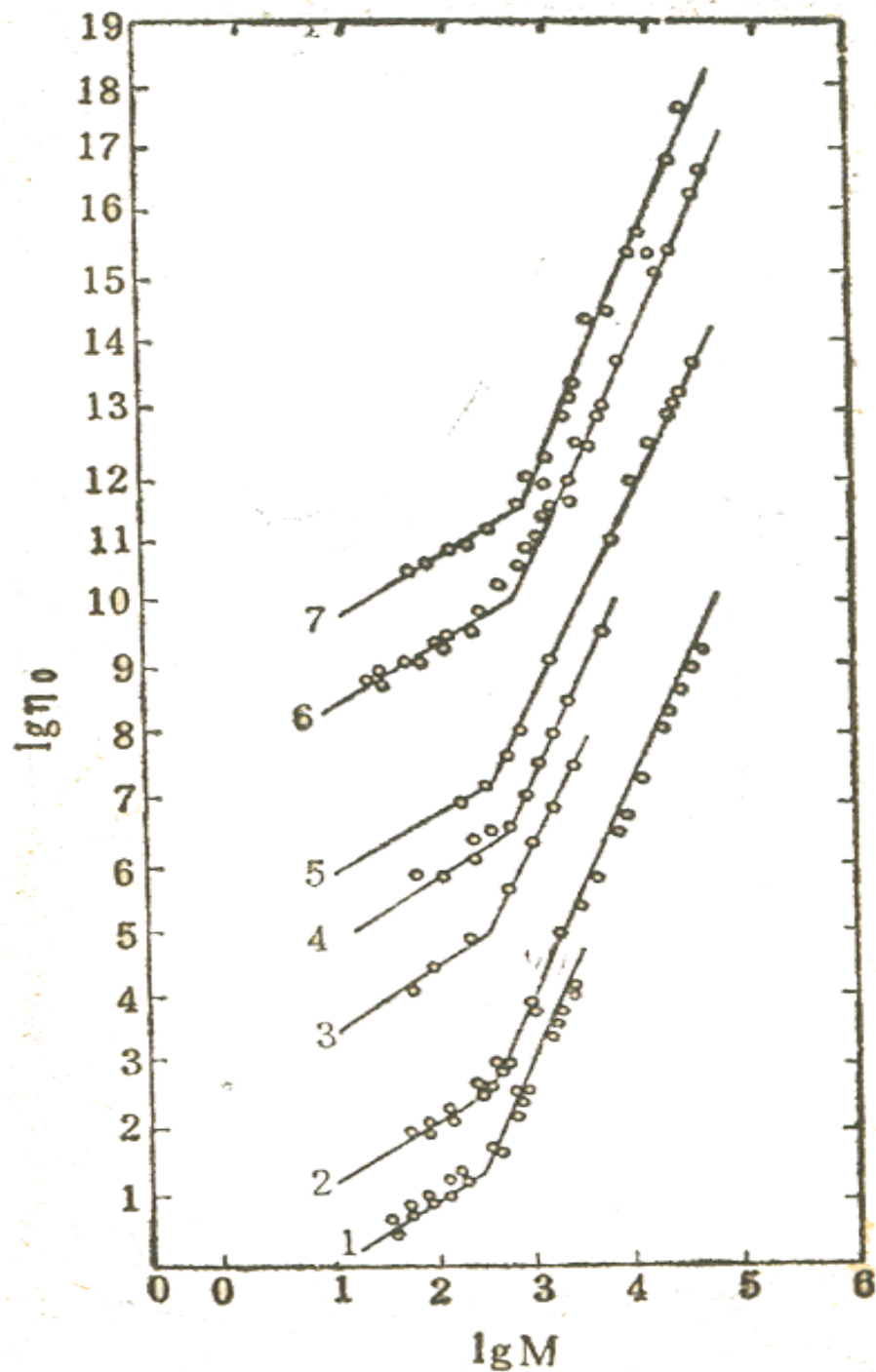
$$\overline{M} \uparrow \rightarrow \eta_0 \uparrow\uparrow$$

- 在一定分子量范围内， $\lg \eta_0$  与  $\lg \bar{M}$  呈直线相关。
- 当分子量增至临界分子量  $\bar{M}_c$  时，图上出现拐点
- 在临界分子量以上， $\eta_0$  正比于  $\bar{M}$  的更高幂次，这是由于大分子链间相互缠结所致。



图：丙烯腈共聚物在**NaSCN-H<sub>2</sub>O**中浓溶液的零切粘度对分子量的依赖性（共聚物浓度为**15%**）





图：几种高聚物的熔体零切粘度的分子量依赖性

- 1-**聚苯乙烯
- 2-**聚醋酸乙烯酯
- 3-**聚甲基丙烯酸甲酯
- 4-**聚四甲基对苯基硅氧烷
- 5-**聚丁二烯
- 6-**聚异丁烯
- 7-**聚二甲基硅氧烷

## (2) 影响 $\overline{M}_c$ 的因素

- $\overline{M}_c$  **临界分子量**，是大分子链间发生相互缠结时的分子量。
- ①高聚物种类：对于不同的高聚物，其数值是不同的。
- 若以主链原子数计算，其长度相当于**300~700**个主链原子所组成的链段。

高聚物	PP	PAC	PS	PE	PA66	PA6	PVC	PVA
$\overline{M}_c$	2000	2500	3500	4000	4500	5000	6200	7500



②高聚物溶液的浓度：随着高聚物溶液浓度的增大下降，临界分子量相应地下降。

$$C \uparrow \rightarrow \overline{M}_c \downarrow$$

③分子量分布：如果分子量分布增宽，临界分子量将有所降低。

$$\text{分子量分布} \uparrow \Rightarrow \overline{M}_c \downarrow$$

### (3) 影响 $\alpha$ 的因素

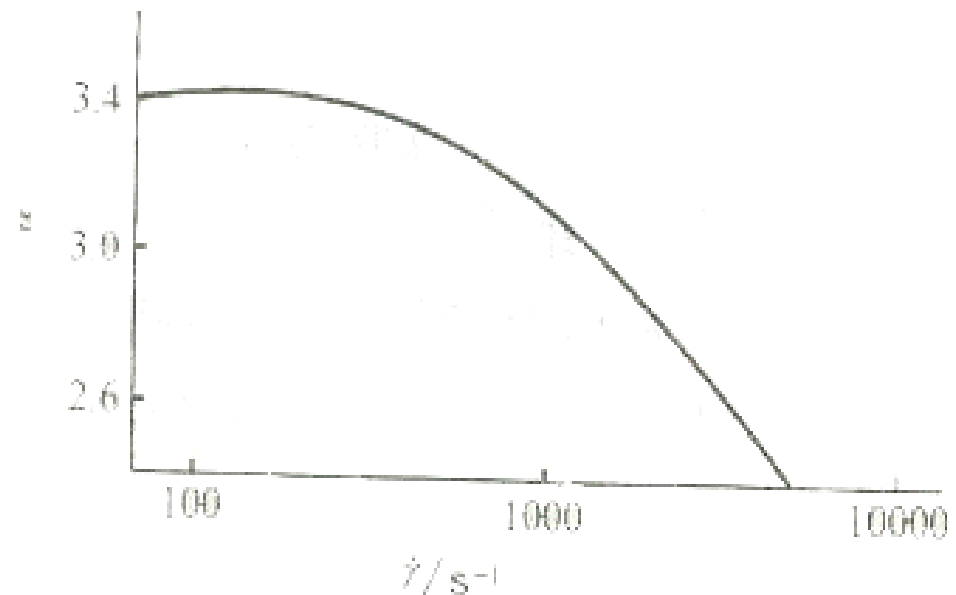
■ ①分子量:  $\alpha = 1 \sim 1.6$  ( $M < M_c$ 时)

$\alpha = 2.5 \sim 5.0$  ( $M > M_c$ 时)

■ ②切变速率

(或剪切应力)

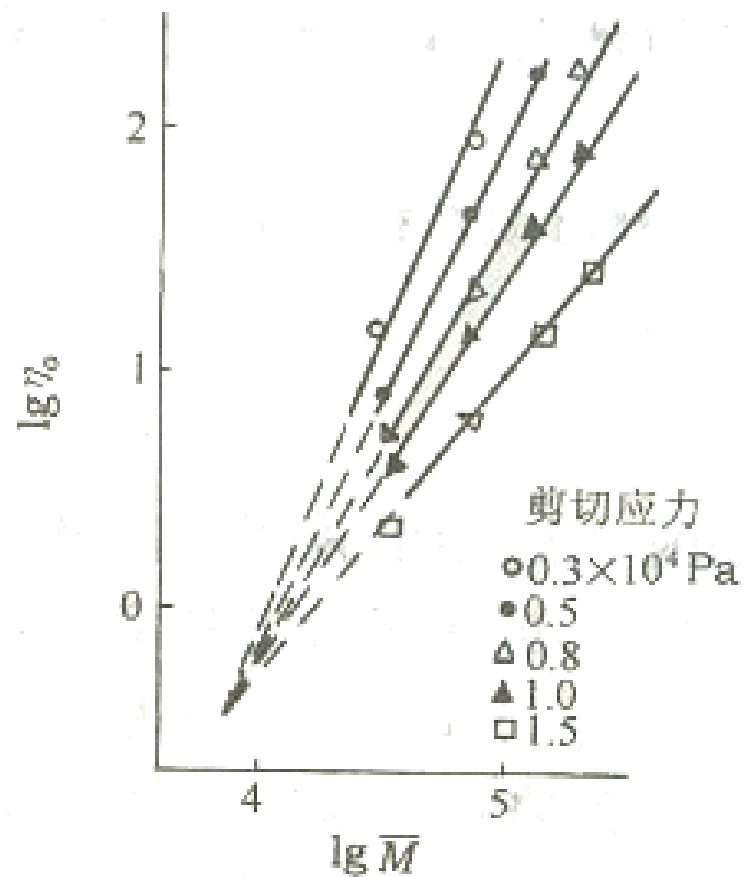
$$\dot{\gamma} \uparrow (\sigma_{12} \uparrow) \Rightarrow \alpha \downarrow$$



图：聚己内酰胺熔体的 $\alpha$ 值与剪切速率的关系

a.  $\overline{M}_c = \overline{M}_f$

当临界分子量等于开始出现非牛顿行为的分子量时，在  $\overline{M}_c$  上直线的斜率  $\alpha$  随切变速率的增大而减小，表现出切力变稀现象。

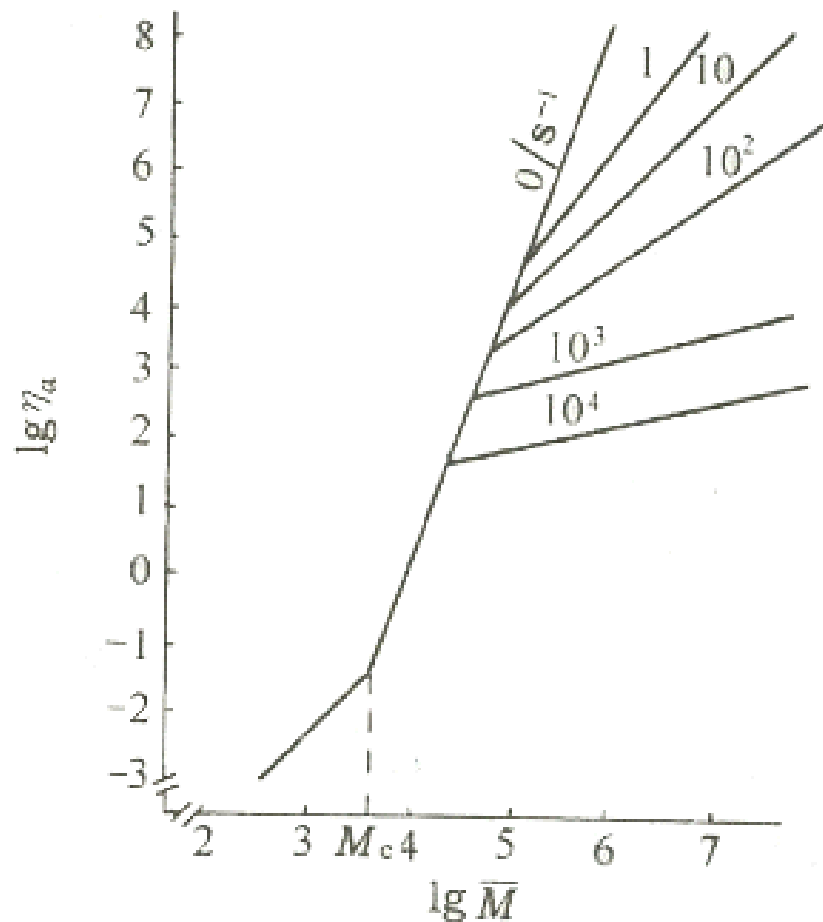


不同剪切速率下丙烯腈共聚物浓溶液

**b.**  $\overline{M}_c < \overline{M}_f$

开始出现非牛顿性的分子量并不等于临界分子量时，切变速率越高， $\alpha$  越小，开始出现非牛顿性的分子量越小，且越接近于  $\overline{M}_c$ 。

$$\begin{aligned} \dot{\gamma} \uparrow (\sigma_{12} \uparrow) &\Rightarrow \alpha \downarrow \\ &\Rightarrow \overline{M}_f \downarrow \\ &\Rightarrow \overline{M}_f = \overline{M}_c \end{aligned}$$



图：不同剪切速率下聚乙烯熔体曲线

### 3. 分子量分布的影响

- 当平均分子量相近时，零切粘度  $\eta_0$  相同，
- 分子量分布加宽，随切变速率增加粘度下降较大，流动稳定性变差。

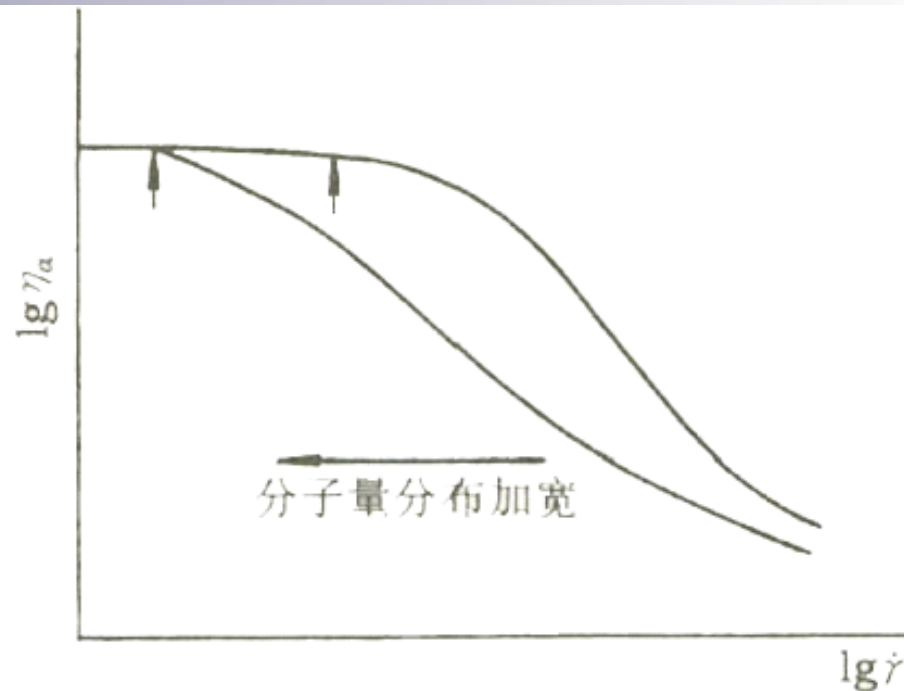


图:平均分子量相近时, 分子量分布对流动曲线的影响

表 **PET**分子量分布对纺速的影响

切片	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n / \overline{M}_w$	最高纺速 (m/min)
<b>A</b>	18000	9450	1.90	>6000
<b>B</b>	18400	9090	2.02	4000

## (二) 聚合物溶液浓度的影响

### 1. 链段接触参数的概念

分布均匀的高聚物浓溶液，该体系单位体积内分子量相互接触点的总数应与浓度  $C$  的平方成正比。

即：接触点数  $N \propto C^2$

• 单位体积内大分子链的数目正比于  $C/M$ ,

即：大分子数  $V \propto C/M$

• 每一个大分子，接触点数应正比于  $CM$ 。

即：接触点数  $\propto \frac{C^2}{C/M} = \overline{CM}$

•  $\overline{CM}$  称为链段接触参数



凡是与每个大分子链接触数目有关的某些性质，原则上都可以用  $CM$  作为参数来描述。所以聚合物溶液浓度对粘度的影响与分子量的影响相似。

## 2. 浓度对 $\eta_0$ (或 $\eta$ ) 的影响

经验式：
$$\eta_0 = KC^\beta M^\alpha$$
$$= K' C^\beta \quad (K' = KM^\alpha)$$

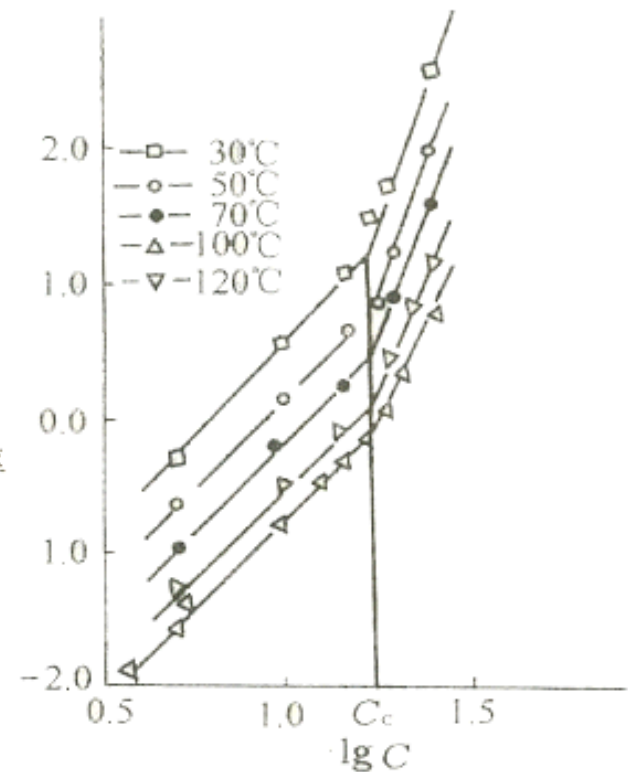
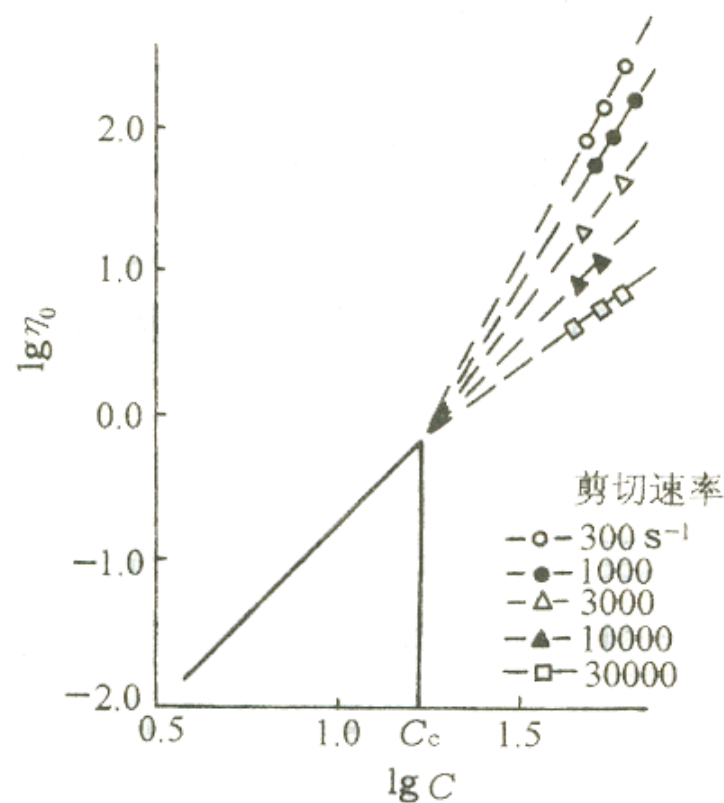
$$\alpha = 2 \sim 3.4$$
$$\beta = 3.4 \sim 6.8$$
$$\alpha/\beta = 0.5 \sim 1$$

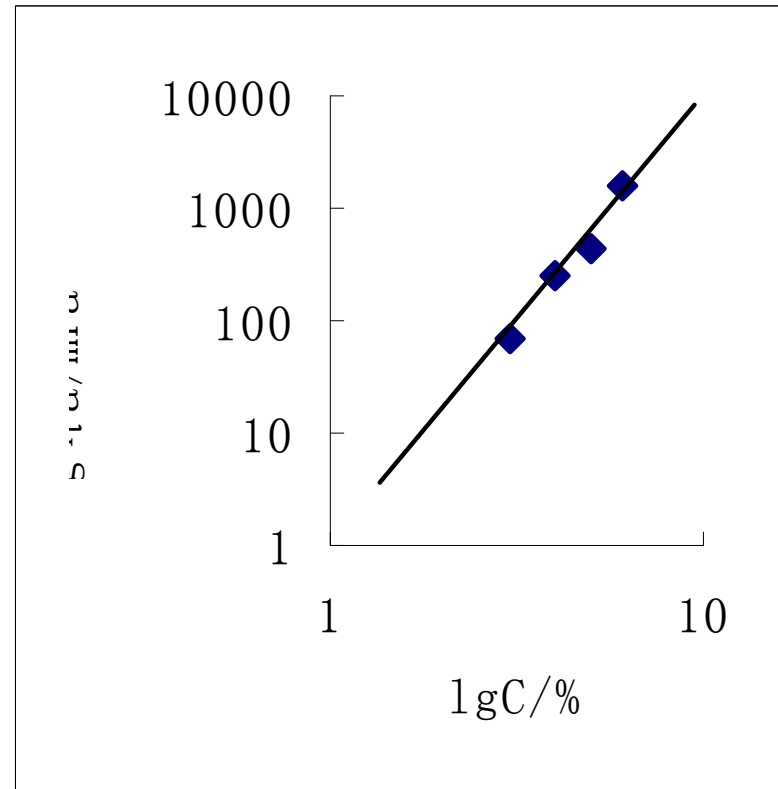
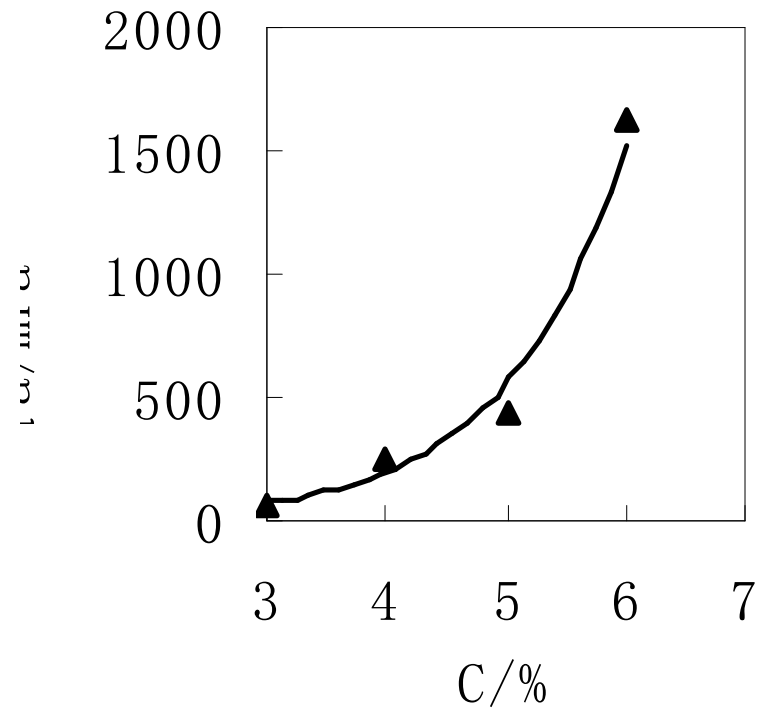
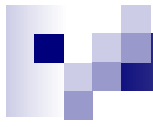
聚合物溶液浓度对粘度的影响比分子量的影响更大，幂次更高。

- 与  $\lg \eta_0 - \lg M$  图相似， $\lg \eta_0 - \lg C$  图上亦出现拐点。
- 拐点对应的浓度称为临界浓度  $C_c$ 。

$$\dot{\gamma} \uparrow \Rightarrow \beta \downarrow$$

$$C \uparrow \Rightarrow \eta_0 \uparrow \uparrow$$





T=20°C

Fig. Relationship between  $\eta_a$  and C of CC



### 3. 刚性大分子链形成的各向异性聚合物浓溶液（液晶）

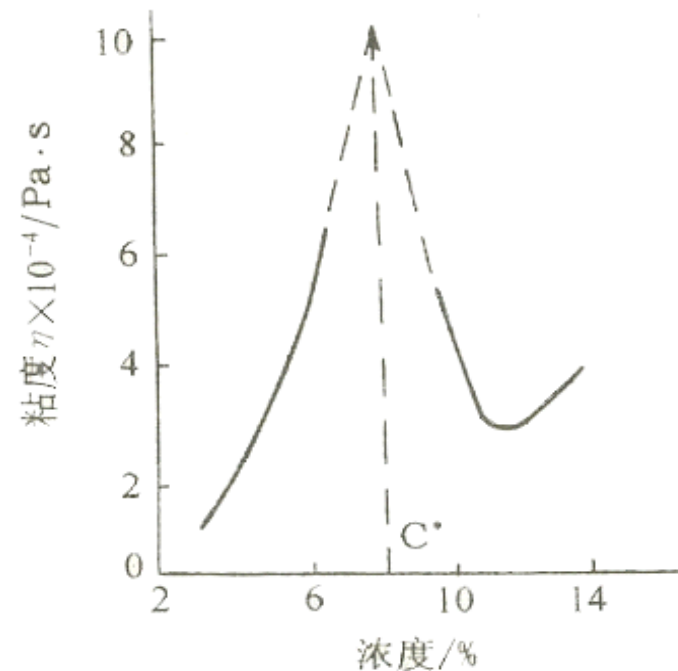
- 刚性链高聚物的粘度先随浓度的增加而增加；

在浓度较低的范围內，刚性大分子链在溶液內的排列是随机的，溶液表现出各向同性。此时粘度对浓度的依赖性与一般的各向同性高聚物浓溶液相同，即粘度随浓度的增加而增大；

当超过临界浓度 $C^*$ 以上时，粘度随浓度的增加而下降；

大分子由于分子间力而相互规整排列，并在流动中沿剪切力方向取向，显示出各向异性现象。因此各向异性溶液的粘度较各向同性溶液为低。随着溶液浓度的增高，各向异性相在整个非均相体系中的体积分数逐渐增加，故粘度随浓度的增高而继续下降。

在浓度进一步提高时，大分子链发生高度聚集，增加浓度又重新使粘度上升。



图：聚对苯二甲酰对苯二胺的硫酸溶液的粘度与浓度的依赖关系

### (三) 温度对粘度的影响

- 高聚物流体的流动实质是大分子链相对位置的移动。
- 大分子链的相对位移可视为链段向空穴的跃迁或扩散。
- 扩散是一种运动过程，温度升高，大分子活动能力增加，扩散加剧，分子间作用力降低，粘度降低，所以粘度受温度的影响很大。

#### 1. 温度对粘度的影响——Arrhenius方程

$$\eta = A \exp E_{\eta} / RT$$

式中： A为频率因子，常数；  $E_{\eta}$ 为粘流活化能；  
T为绝对温度； R为气体常数

$T \uparrow$ ，链段活动能力  $\uparrow$  体积  $\uparrow$  分子间相互作用  $\downarrow \Rightarrow \eta \downarrow$

## 2. $E_{\eta}$ 粘流活化能

(1)  $E_{\eta}$  定义:  $E_{\eta}$  表示使一个分子克服其周围分子对它的作用而改变位置的能。是粘度对温度敏感程度的一种量度。

$E_{\eta}$  越大则温度对粘度的影响越大。

(2)  $E_{\eta}$  求法:

$$\eta = A \exp E_{\eta} / RT$$

当  $T \gg T_g$  时,

由 Arrhenius 方程式:

$$\ln \eta = \ln A + E_{\eta} / RT$$

$\ln \eta \sim 1/T$  作图  $\longrightarrow$  直线斜率 =  $E_{\eta} / R$

$E_{\eta}$

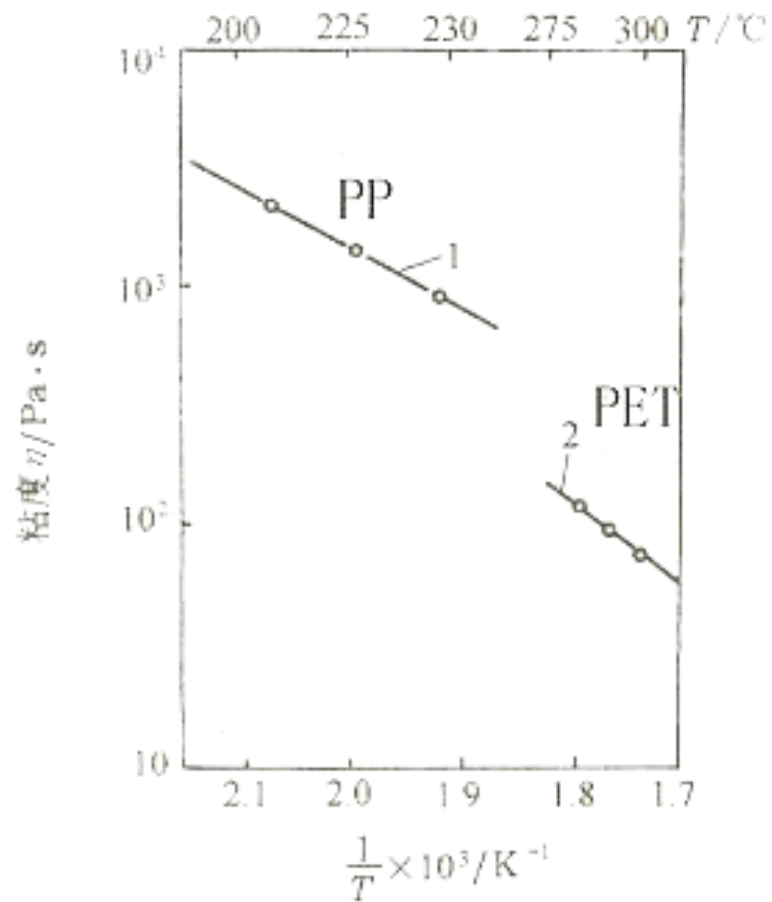
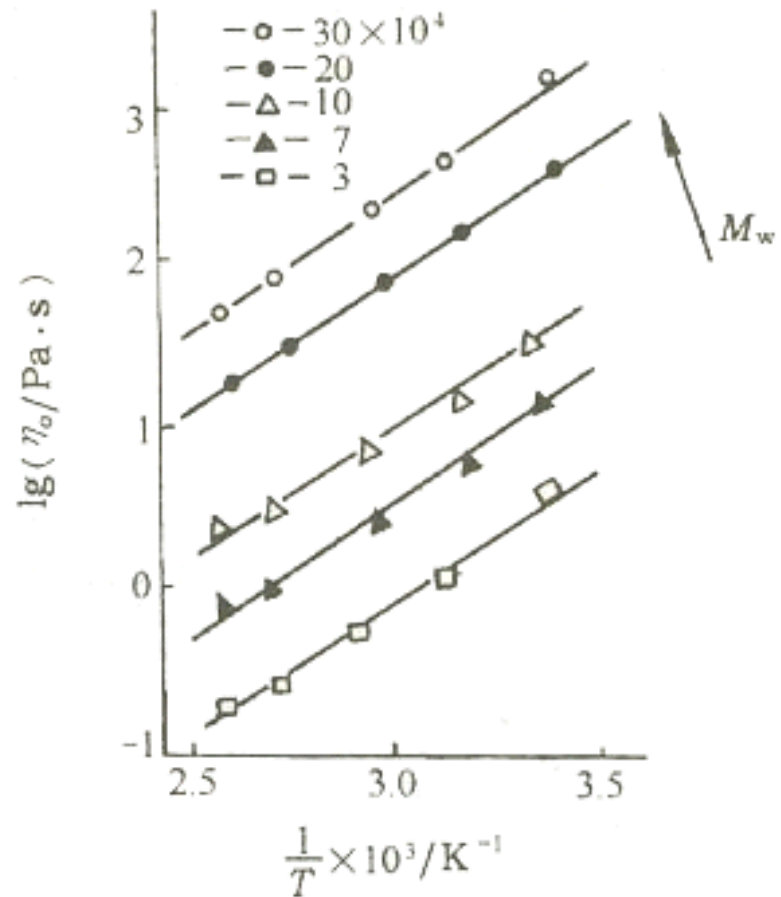


图 **PP**和**PET**熔体粘度的温度依赖性  
 $r = 10^2 \text{s}^{-1}$   $\text{PP}[\eta] = 1.56$   $\text{PET}[\eta] = 0.65$



图：丙烯腈共聚物在**NaSCN-H<sub>2</sub>O**中  
 浓溶液粘度的温度依赖性  
 共聚物浓度为**15%**



### 高聚物熔体剪切粘流活化能

高 聚 物	$E_{\eta}$ (kJ/mol)
高密度聚乙烯	25.1~29.3
低密度聚乙烯	46.1~54.5
聚丙烯	41.9~50.3
聚己内酰胺	56.1~60.3
聚对苯二甲酸乙二酯	54.4~83.7
聚苯乙烯	100.5~146.5

### 几种纺丝溶液的剪切粘流活化能

高 聚 物	溶 剂	(kJ/mol)
聚丙烯腈	DMF	18.5
聚氯乙烯	DMF	9.6
聚乙烯醇	水	25
纤维素黄酸酯	NaOH-H <sub>2</sub> O	9.2~10

### (3)影响 $E_{\eta}$ 因素

#### ①M的影响

- **$M < 10^3$** ，粘流活化能随分子量而增大， $\bar{M} \uparrow \Rightarrow E_{\eta} \uparrow$
- **$M > 10^3$** ， $E_{\eta}$ 保持不变。这表明大分子流动是分段运动的。

#### ② $\dot{\gamma}$ 的影响

粘流活化能值的大小还显著地受切变速率的影响。

$$\dot{\gamma} \uparrow \Rightarrow E_{\eta} \downarrow$$



### ③溶剂及聚合物浓度

- 对于高聚物浓溶液来说，溶剂不同，粘流活化能不同。
- 当溶剂不同时，大分子链溶剂化程度、链的柔性以及运动链段的大小不同。
- 增大高聚物浓度， $E_{\eta}$ 有所增大。



## ④高聚物的链结构

- 链的刚性增加，  $E_{\eta}$  增大
- 链的柔性增加，  $E_{\eta}$  减小

## ⑤分子间作用力

- 大分子链间作用力越大，  $E_{\eta}$  越大

## ⑥ T的影响

粘流活化能本身也受温度的影响，升温使  $E_{\eta}$  下降。


$$\mathbf{T} \uparrow \quad \mathbf{E}_{\eta} \downarrow$$

- 在较低温度下，粘度与温度的关系可用**WLF**方程

$$\lg \frac{\eta_T}{\eta_{T_S}} = -\frac{C_1(T - T_S)}{C_2 + (T - T_S)} \quad (T_g < T < T_g + 100)$$

式中  $C_1$ 、 $C_2$  为常数。

如果  $T_S = T_g$ ，则  $C_1 = 17.44$ ， $C_2 = 51.6$ 。

- 
- 在温度较高且温度间隔不大的范围内，粘流活化能为常数，粘度与温度的关系可用 **Arrhenius** 方程。

$$\eta = A \cdot \exp E_{\eta} / RT$$

$$(T > T_g + 100)$$

## 4.粘流活化能的应用

粘流活化能是粘度对温度敏感程度的一种量度。

- 粘流活化能越大则温度对粘度的影响越大。因此，当纺丝流体具有较大的粘流活化能值时，要注意保持流体温度的恒定，以免粘度发生较大的波动，从而不利于成形的稳定。
- 粘流活化能的大小还可以判断用温度改变纺丝流体粘度的可能性。在一定的条件下，当粘流活化能较大时，用升温来降低粘度是可行的；但是如果粘流活化能很小，升温的效果要差一些，此时应根据具体情况采用其他影响粘度的因素来改变粘度。

## 举例1:

**PLA**熔体的 $E_{\eta}$ 为**123kJ/mol**

**PET**熔体的 $E_{\eta}$ 为**80kJ/mol**。

所以**PLA**熔体在纺丝过程中对温度极其敏感，应严格控制纺丝温度。

表 **PLA**的特性粘度降

温度/°C	特性粘度 $[\eta]$	$\Delta\eta$
室温	1.35	0
205	1.16	0.19
215	0.89	0.46
225	0.82	0.53



## 举例2:

高聚物	PP	PA	PET
分子量	$1.8\sim 3.0\times 10^5$	$1.6\sim 2.2\times 10^4$	$1.9\sim 2.1\times 10^4$
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	175	215~265	265
粘流活化能/(kJ/mol)	41.9~50.3	56.1~60.3	54.4~83.7
纺丝温度/ $^{\circ}\text{C}$	260~290	270~290	270~290

### 粘流活化能大小分析:

- 对于**PP**: 分子量很大, 但  $M > 10^3$ ,  $E_{\eta}$  保持不变。  
高聚物链的柔性大,  $E_{\eta}$  小;
- 对于**PET**: 链的刚性大,  $E_{\eta}$  大;
- 对于**PA**: 分子间含有大量氢键, 分子间作用力大,  $E_{\eta}$  大。

## 工艺控制分析

- 对于**PA、PET**：粘流活化能较大，温度对粘度的影响较大。因此，要应严格控制纺丝温度，温差 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ，以免粘度发生较大的波动，从而不利于成形的稳定。但是用升温来降低粘度是可行的，而且是最常用的方法。
- 对于**PP**：粘流活化能小，所以纺丝温度比熔点高很多。过高的温度对设备要求高，另外高聚物容易分解。应采用其他影响粘度的因素来改变粘度。最常用的方法是加入降温母粒。

## (四) 溶剂性质的影响

### 1. 溶剂的粘度 $\eta_s$ 影响

$$\eta_s \uparrow \rightarrow \eta_0 \uparrow (\mathbf{C} \text{ 相同时})$$

### 2. 溶剂的溶解能力影响

溶剂不同，浓溶液将具有不同程度的结构化，以 $\eta_0/\eta_s$ 作为这种结构化程度的量度：

$$\text{溶解能力} \downarrow \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{大分子卷缩(链-线团效应)} \rightarrow \eta_0 \downarrow \\ \text{大分子间作用力} \uparrow \rightarrow \eta_0 \uparrow \end{array} \right.$$

表 聚丙烯腈在不同溶剂中浓溶液的粘流特性

溶 剂	溶剂粘度 $\eta_s/\text{Pa} \cdot \text{s}$	质量分数为 10% PAN 溶液的零切粘度 $\eta_0/\text{Pa} \cdot \text{s}$	相对粘度 $\eta_0/\eta_s$	质量分数为 10% 的 PAN 溶液的粘流活化能 $E_f/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	粘度为 $31.5\text{Pa} \cdot \text{s}$ 的聚合物浓度 $C_{31.5}$
DMF	0.173	1.8	10	19.3	18.2
DMSO	0.176	6.5	37	26	14.9
碳酸乙烯酯	0.199	12.7	63	32	11.6
NaSCN—H <sub>2</sub> O (51.5%)	0.370	24.5	66	36	10.6

### 3. 可溶性杂质或添加剂

在溶剂中混入可溶性杂质或添加剂，相当于改变了溶剂的性质，也会使 $\eta_0$ 发生变化。

(1) 可溶性杂质：最常用的是水  
随着体系中含水量的增加，高聚物浓溶液的粘度先降低，在通过极小值后再上升。

- 水量  $\uparrow$  溶剂的溶解能力  $\downarrow$   
大分子卷缩  $\uparrow$   
大分子链有效尺寸  $\downarrow$   
 $\rightarrow$  粘度  $\downarrow$
- 水量  $\uparrow$   $\uparrow$  大分子间作用力  $\uparrow$   
 $\rightarrow$  粘度  $\uparrow$

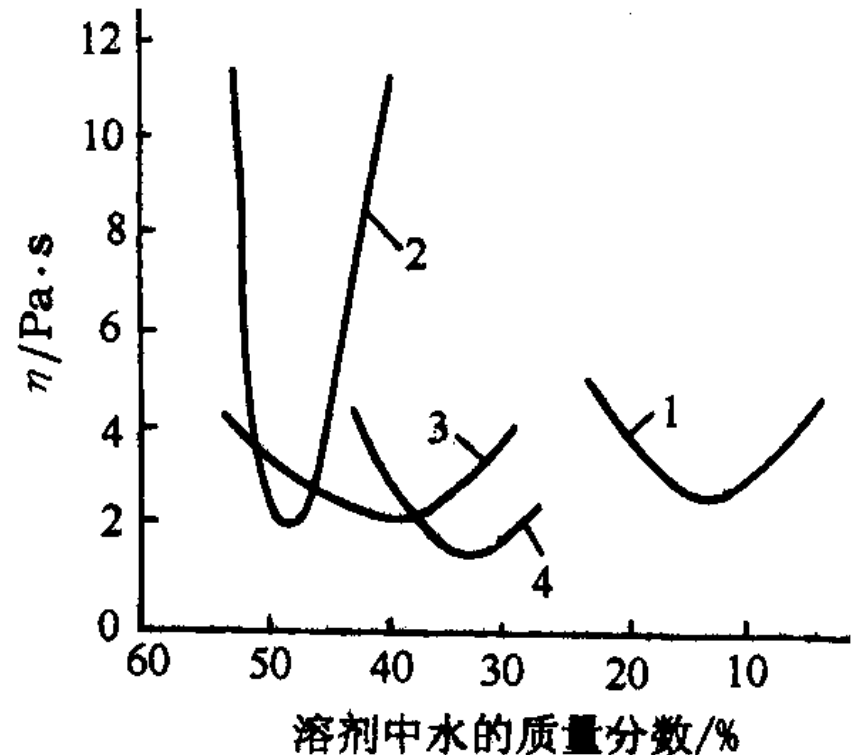
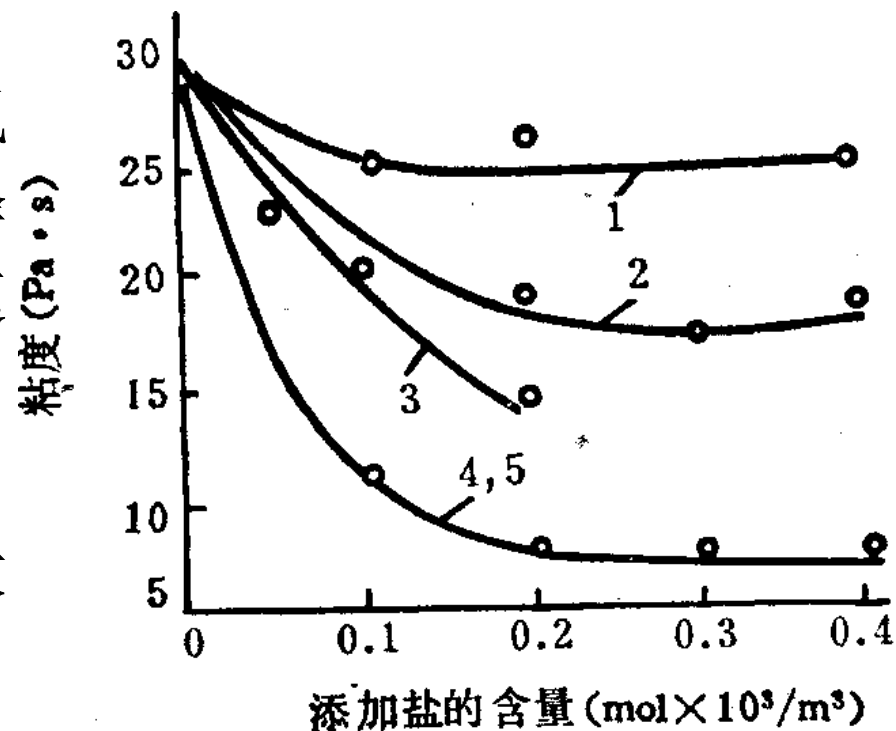


图 水含量对PAN溶液的粘度的影响  
1—碳酸乙烯酯 2—硫氰酸钠  
3—氯化锌 4—硝酸

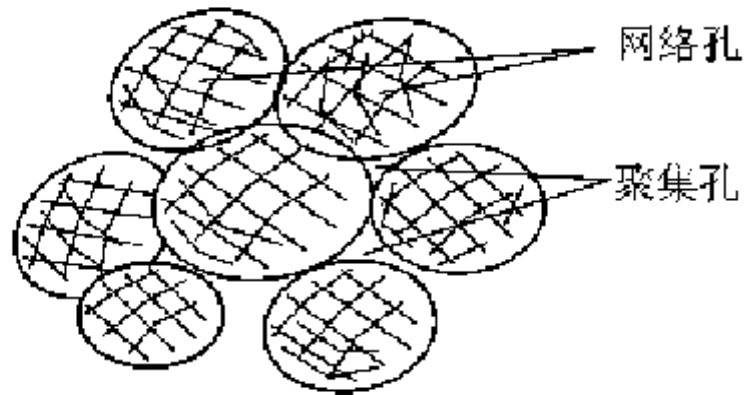
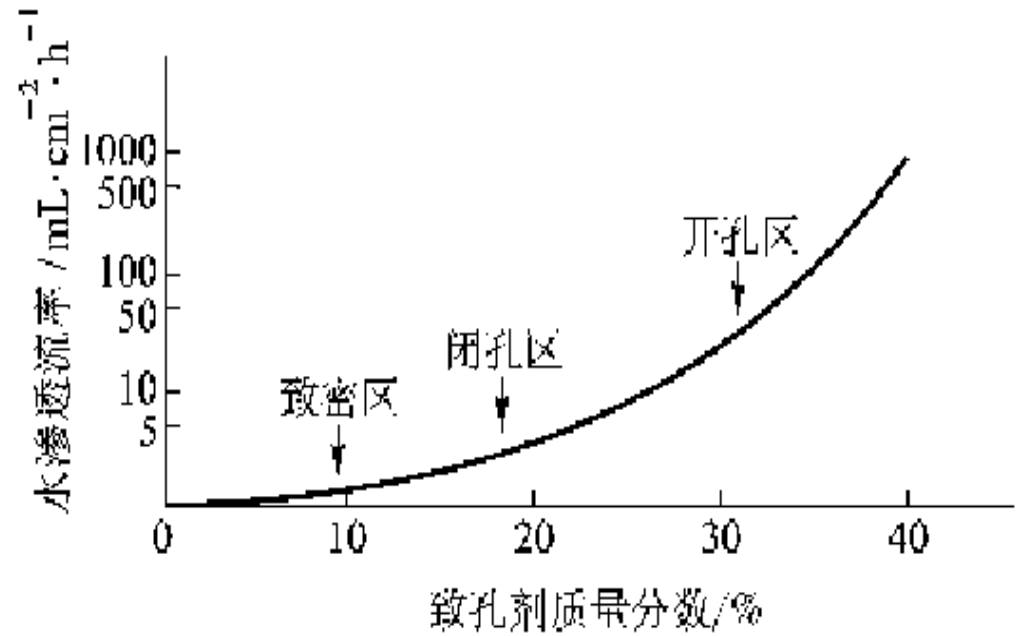
## (2) 添加剂

- 添加剂可以通过降低大分子链的溶剂化程度和大分子间的作用力，从而使溶液的粘度降低。
- 在醋酸纤维素的丙酮溶液中，加入适当量的乙醇，可降低溶液的结构化程度；
- 在聚乙烯醇水溶中加入硫氰酸钠或低级脂肪醇，可以降低溶液的粘度并使冻胶化速度减慢；
- 在聚丙烯腈的**DMF**溶液中，加入某些无机盐，可以使大分子间缔合程度有所下降。



以DMF为溶剂的聚丙烯腈溶液的粘度和添加盐浓度的关系  
1—氯化锌 2—硫氰酸钠 3—氯化钾 4—氯化镁 5—氯化锂

# 高分子分离膜:





## 碳纤维原丝

### **PAN-DMSO-H<sub>2</sub>O**浓溶液凝胶化纺丝

添加剂**H<sub>2</sub>O**对于原丝成形方式及原丝的结构性能均有显著影响。

蓄意在纤维中形成一种没有径向大孔、表皮光滑,但是又能使氧扩散顺利进行的弥散状细微结构,以期达到预氧化可控的目的。



## (五) 混合的影响

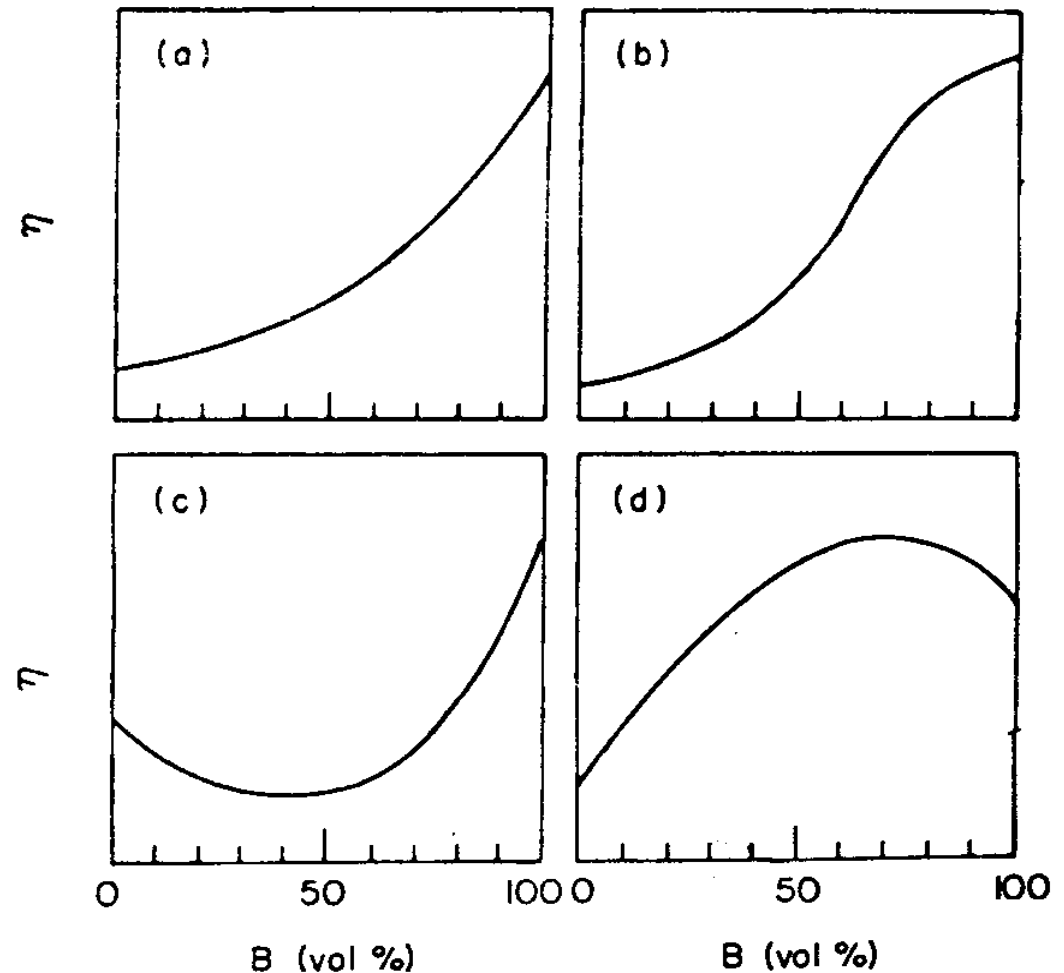
在聚合物加工过程中，为了消光、抗老化、染色或增白、改性等目的，往往要在聚合物流体中加入一些聚合物、固体粒子或添加剂。混合是最常用、最简单易行、十分有效的改性方法。

- 混合体系仍为切力变稀型流体， $\dot{\gamma} \uparrow \Rightarrow \eta \downarrow$
- 混合体系粘度与温度的关系仍符合 **Arrhenius** 方程。

# 1. 不同聚合物形成的共混体系 (Polymer blend)

共混比对共混体系粘度的影响较为复杂

- 当聚合物间几乎没有相互作用且分散相的粘度比分散介质的粘度大得多时，呈**a**型；
- 当在某一共混比时有相翻转，且聚合物间几乎没有相互作用时，呈**b**型；
- 当聚合物间在低剪切速率（或剪切应力）下几乎无相互作用时，呈**c**型；
- 当聚合物间在低剪切速率（或剪切应力）下有较强的相互作用或共混体有“互锁”形态时，呈**d**型。



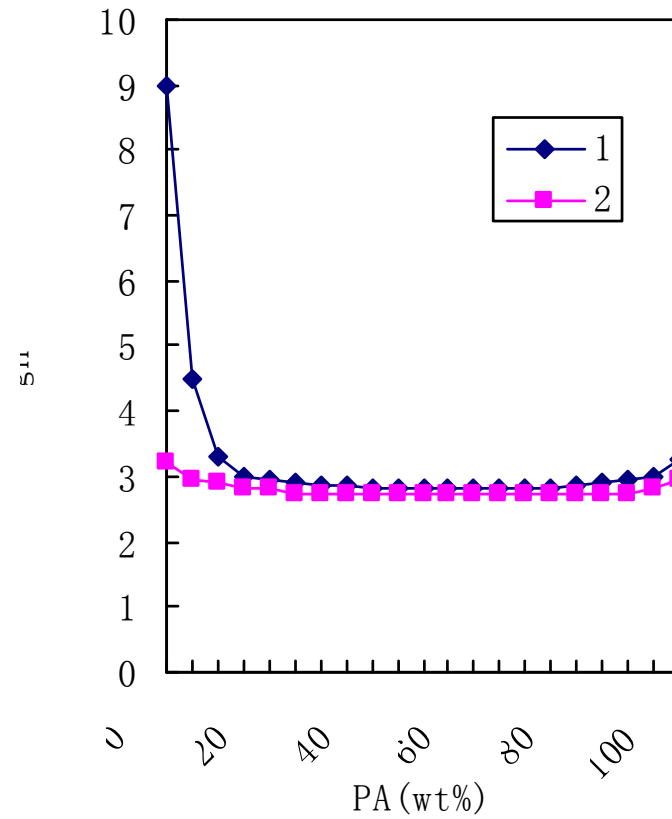


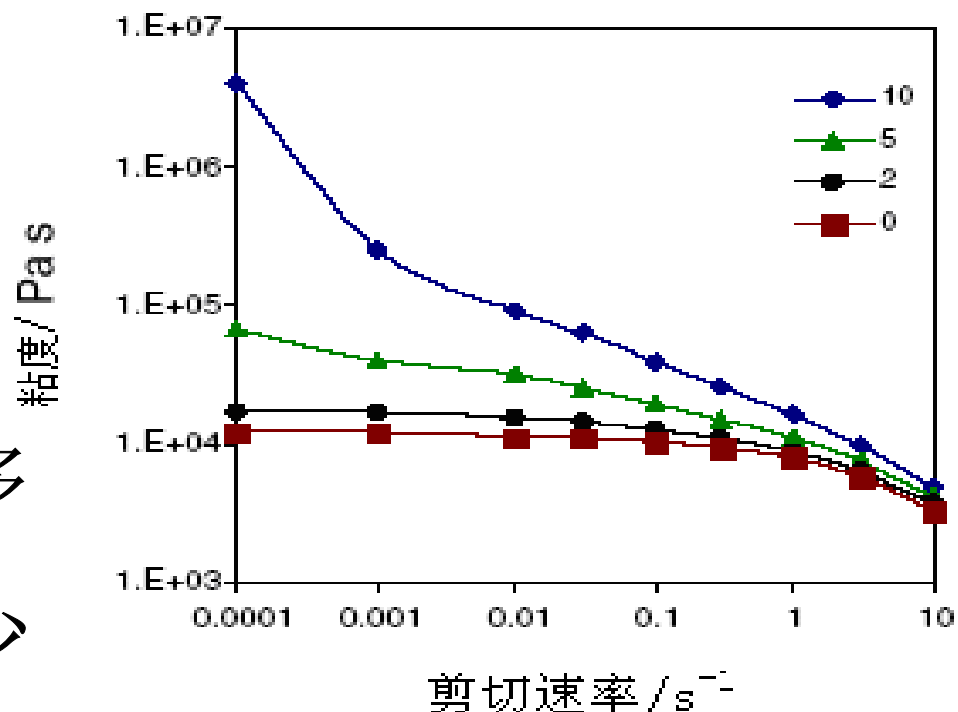
图 260°C 下 HDPP/PA 共混体粘度随共混比的变化  
(1.  $\sigma_w = 0.1 \times 10^{-6} \text{ dyn/cm}^2$ 、2.  $\sigma_w = 0.5 \times 10^{-6} \text{ dyn/cm}^2$ )

## 2. 加入添加剂形成的混合体系

### ① 添加剂为固体粒子时

通常情况下：粒子体  
分数  $\phi \uparrow \Rightarrow \eta \uparrow$

{ 低  $\dot{\gamma}$  下,  $\eta$  增加得多  
高  $\dot{\gamma}$  下,  $\eta$  增加得少

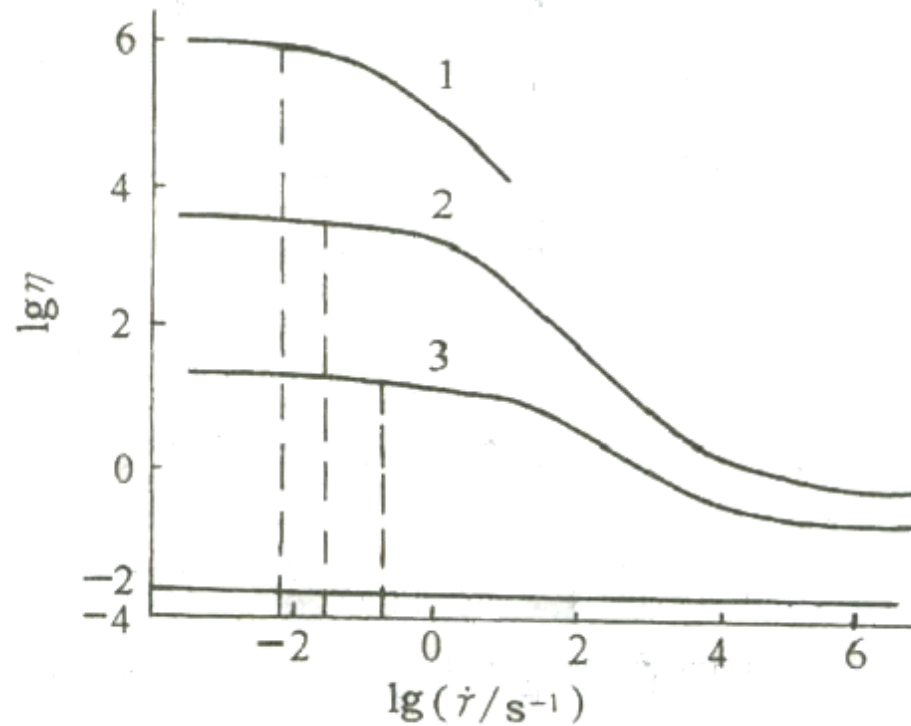


不同纳米碳管含量聚苯乙烯熔体流动曲线

## ②添加剂为液体时

液体添加剂量  $\uparrow$

$\rightarrow \eta \downarrow \quad \dot{\gamma}_{cr} \uparrow$



图：溶剂对聚异丁烯粘度的影响

**1**-聚异丁烯熔体

**2**-质量分数为**9%**的聚异丁烯熔液

**3**-质量分数为**3%**的聚异丁烯熔液

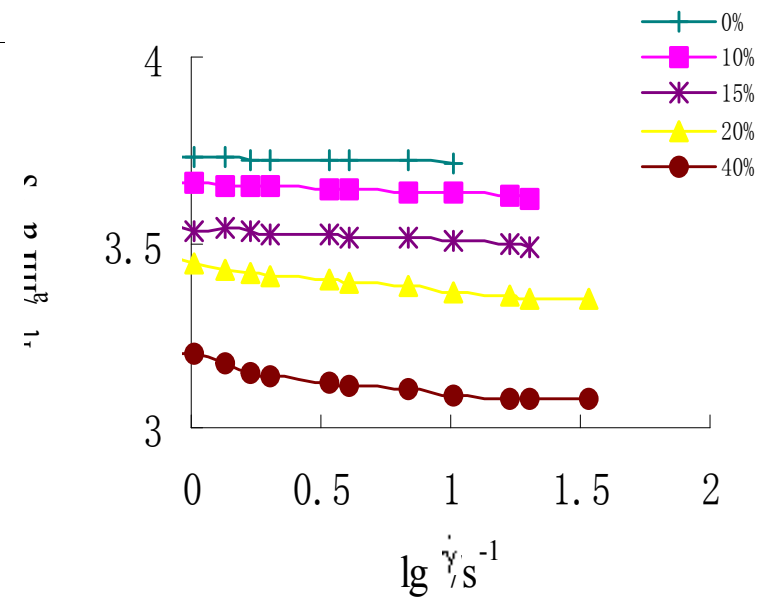
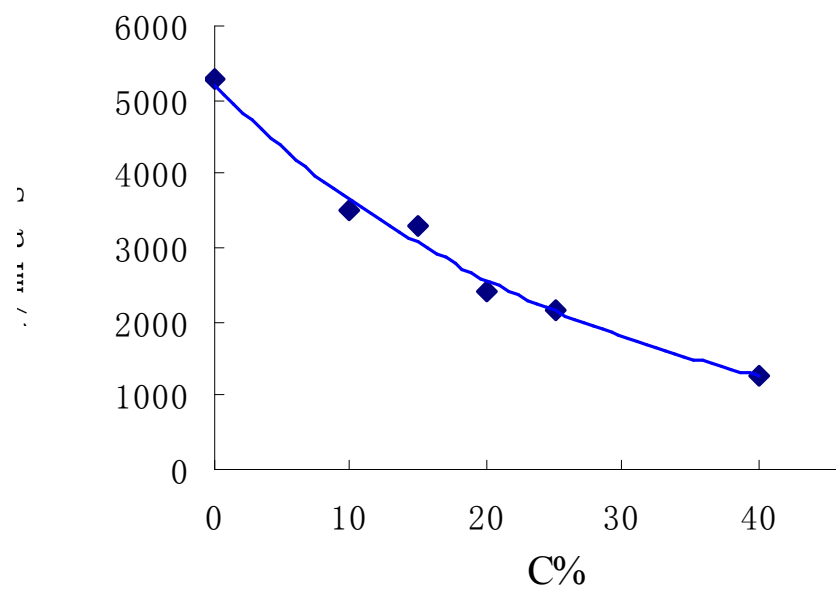


图 蛋白含量 (C/%) 对大豆/粘胶共混流体粘度的影响

T=20°C,

## (六) 流体静压的影响

- 流体的压力将使其体积收缩，从而减小了分子间的间距，增强了流体分子间的作用力，故流体静压导致流体粘度增高。
- 小分子流体的可缩性小，大分子流体的可缩性大，因此，高聚物流体静压对粘度的影响较为显著。

### 1. 高聚物熔体粘度与流体静压的关系式

- 指数函数关系  $\frac{\eta(P)}{\eta(P_0)} = e^{bp}$

$$\eta(P) = \eta(P_0) e^{bp}$$

- 幂函数关系  $\frac{\eta(P)}{\eta(P_0)} = aP^B$

$\eta(P_0)$  是常压下的  
熔体切粘度  
 $b = 5.1 \times 10^{-5}$  (PET)  
 $a = 0.27$  (PET)  
 $B = 0.2$  (PET)

**P** ↑ →  $\eta$  ↑

## 2. P—η—T的关系

### (1) 粘度的压力系数

$$x = \frac{1}{\eta} \left[ \frac{\partial \eta}{\partial P} \right]_T$$

$$\therefore \left( \frac{\partial \eta}{\partial P} \right)_T = \eta(P_0) \cdot b \cdot e^{bp} = b \cdot \eta$$

$$\therefore x = b = 10^{-8} \text{Pa}^{-1} = 10^{-3} \text{atm}^{-1}$$

- 压力增加**1000**大气压，粘度增大一倍。



## (2) 粘度的温度系数

$$A = \frac{1}{\eta} \left( \frac{\partial \eta}{\partial T} \right) \approx \mathbf{0.05^{\circ}\text{C}^{-1}}$$

$$\begin{aligned} \therefore \quad & \eta = A \cdot \exp E_{\eta} / RT \\ \therefore \quad & \frac{\partial \eta}{\partial T} = \eta \cdot \left( -E_{\eta} / RT^2 \right) \end{aligned}$$

- 温度降低**20°C**，粘度增加一倍。
- 压力增加**1000**大气压，粘度增大一倍。
- 压力增加**1000**大气压，相当于温度降低**20°C**。

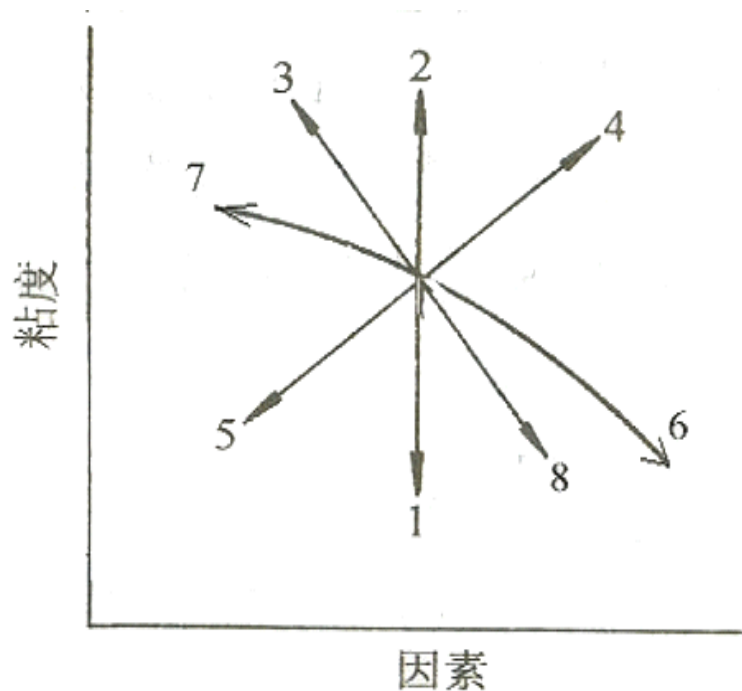


### (3) 高压纺丝技术:

高压纺丝泵送来的熔体，经过高压纺丝组件中细而密的过滤层材料，产生压力降，机械能转变为热能，使熔体温度瞬时均匀的升高，粘度降低，而又避免高聚物的热降解，可纺性提高。

高压纺丝时，压力降为**200~500atm**，相当于温度升高**4~10** °C 的效果。

## 综合影响图：



图：各因素对聚合物体系粘度的影响

**1-温度 2-压力 3-平均分子量**

**4-填料 5-增塑剂或添加剂**

**6-切变速率 7-溶液浓度 8-分子量分布**

## 六、研究聚物流体的剪切粘性意义

### 1. 可作为聚物流体质量正常与否和波动程度的依据

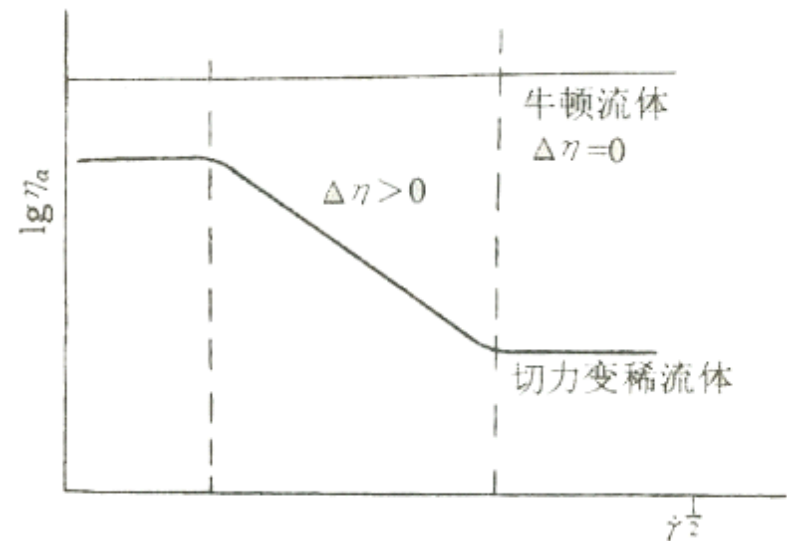
以 $\eta_0$ 作为质量指标不够，以流动曲线衡量聚物流体质量正常与否和波动程度比 $\eta_0$ 提供的内容丰富。

### 2. 可预示某些聚合物溶液的可纺性

粘胶原液纺丝中，

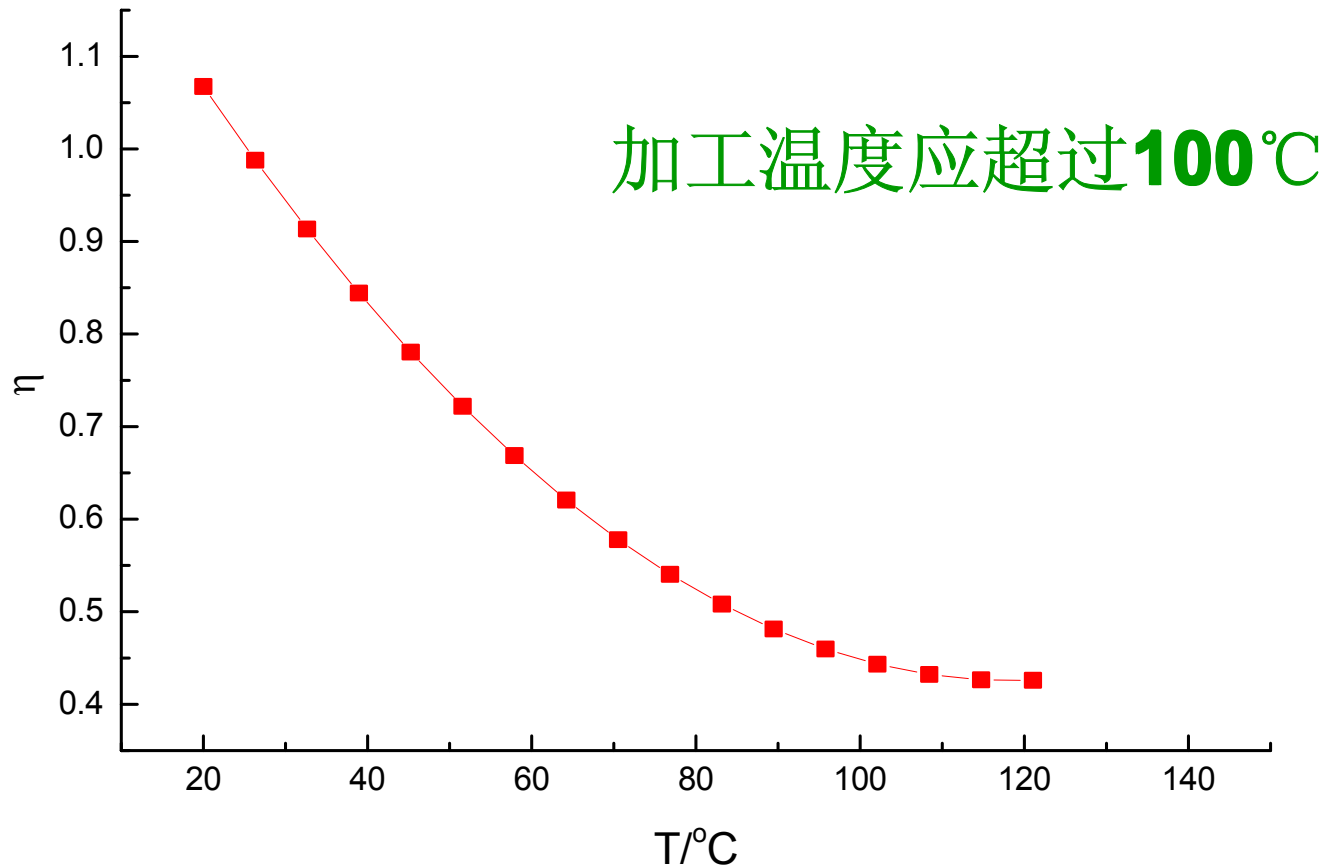
$\Delta \eta \downarrow$ ，可纺性  $\uparrow$

成品质量  $\uparrow$



### 3.有利于确定加工工艺条件

#### ■ 例:UHMW-PAN溶液





## 思考题

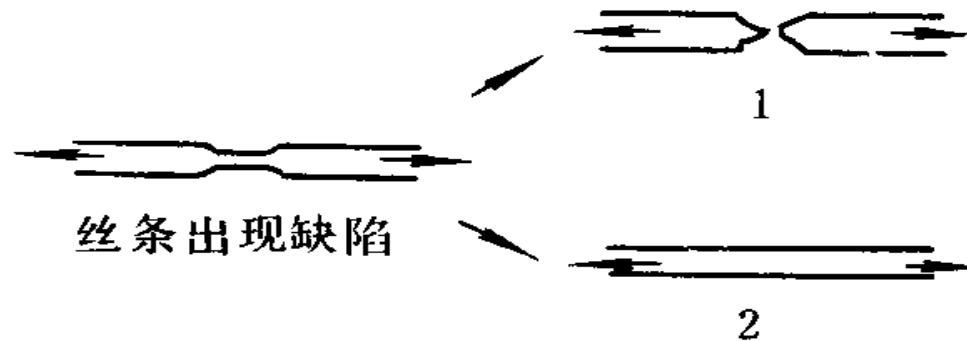
- **1.** 聚合物流体的流变类型有哪几种？其特点是什么？
- **2.** 什么是零切粘度、极限粘度、表观粘度、非牛顿指数、结构粘度指数？如何在流动曲线中求出？
- **3.** 纺丝流体切力变稀的原因是什么？
- **4.** **P176**第**1**，**4**题。
- **5.** 用流动曲线解释**P139**问题。

## 第二节 聚物流体的拉伸粘性

拉伸粘度  $\eta_e$  与材料的可加工性有关

(1)  $\eta_e \downarrow \rightarrow$  允许的最大喷丝头拉伸比  $\uparrow$

(2)  $\eta_e$  随拉伸应变速率的变化规律与成形的稳定性有关。



分析影响拉伸粘度的因素对探索成纤聚合物的改性途径，  
选择正确的成形工艺有重要作用。

# 一、拉伸粘性的表征

## 1. 对于简单单轴拉伸流动

$$\eta_e = \sigma_{11} / \dot{\varepsilon}$$

式中： $\sigma_{11}$ 为丝条横截面上的拉伸应力，或法向应力（**Pa**）； $\dot{\varepsilon}$ 为拉伸应变速率（**s<sup>-1</sup>**）。

## 2. 拉伸粘性与剪切粘性的关系

非牛顿流体： $\eta_e = 3\eta_0 \left[ \frac{1}{(1 + \tau\dot{\varepsilon})(1 - 2\tau\dot{\varepsilon})} \right]$  洛奇模型

牛顿流体： $\eta_e = 3\eta_0$  当  $\tau = \mathbf{0}$  或  $\dot{\varepsilon}$  很小时



## 二、影响聚物流体拉伸粘性的因素

### 1. 拉伸应变速率的影响

根据洛奇模型

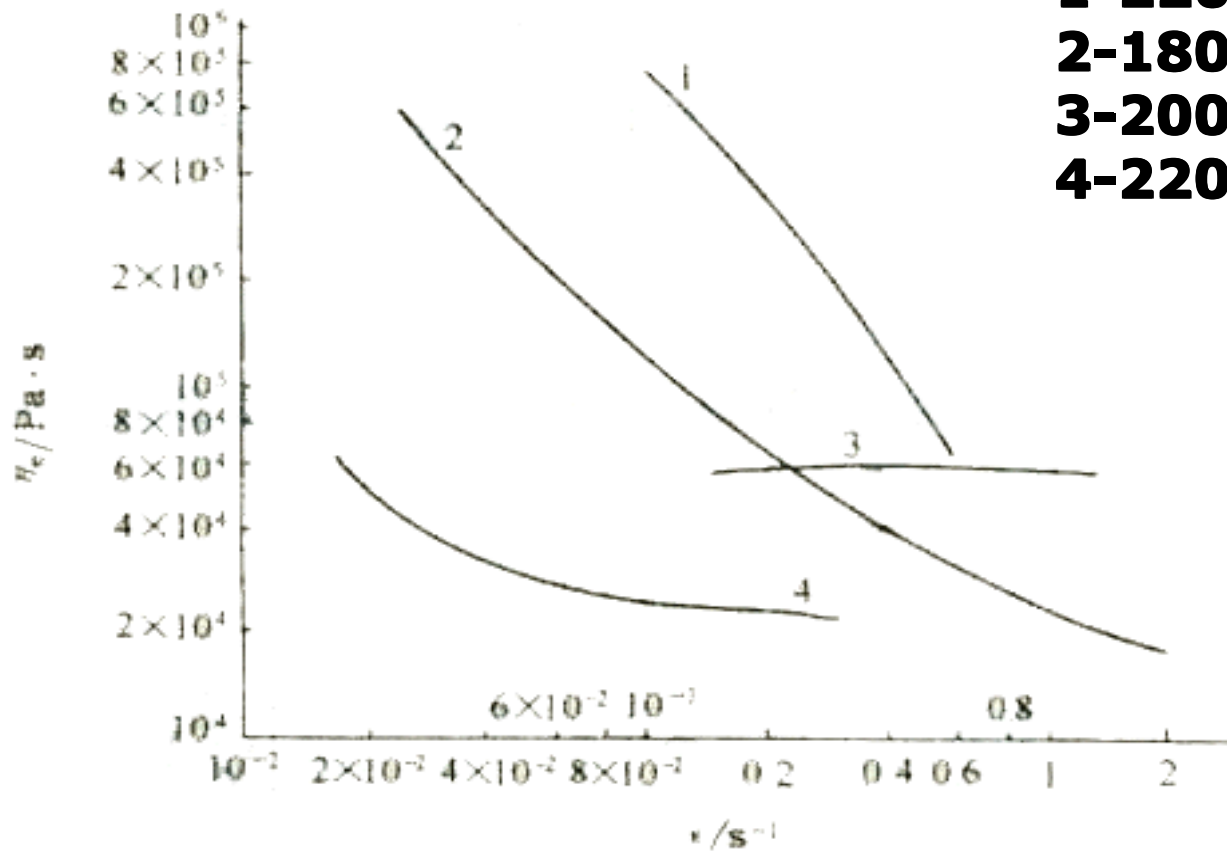
$$\left\{ \begin{array}{l} \tau \text{ 很小时, } \eta_e = 3 \eta_0 \\ \tau \text{ 值小时, } \uparrow \rightarrow \eta_e \uparrow \text{ (与实验并不完全符合)} \\ 1-2\tau \rightarrow 0, \text{ 即 } \tau = 1/2 \text{ 时, } \eta_e \rightarrow \infty \text{ (与实验不一致)} \end{array} \right.$$

事实上，流体拉伸粘度随拉伸应变速率的增加可能减小，可能不变，也可能增加。

- 随  $\dot{\epsilon}$  增加，高聚物熔体的拉伸粘度降低是由于大分子链缠结浓度的降低。
- 随  $\dot{\epsilon}$  增加，高聚物熔体的拉伸粘度增大是由于大分子链的取向伸直、平行排列则比杂乱状的具有较强的抗拉伸性。

■ HDPE、PP、PS:  $\dot{\epsilon} \uparrow \rightarrow \eta_e \downarrow$

■ LDPE:  $\eta_e$  为常数。

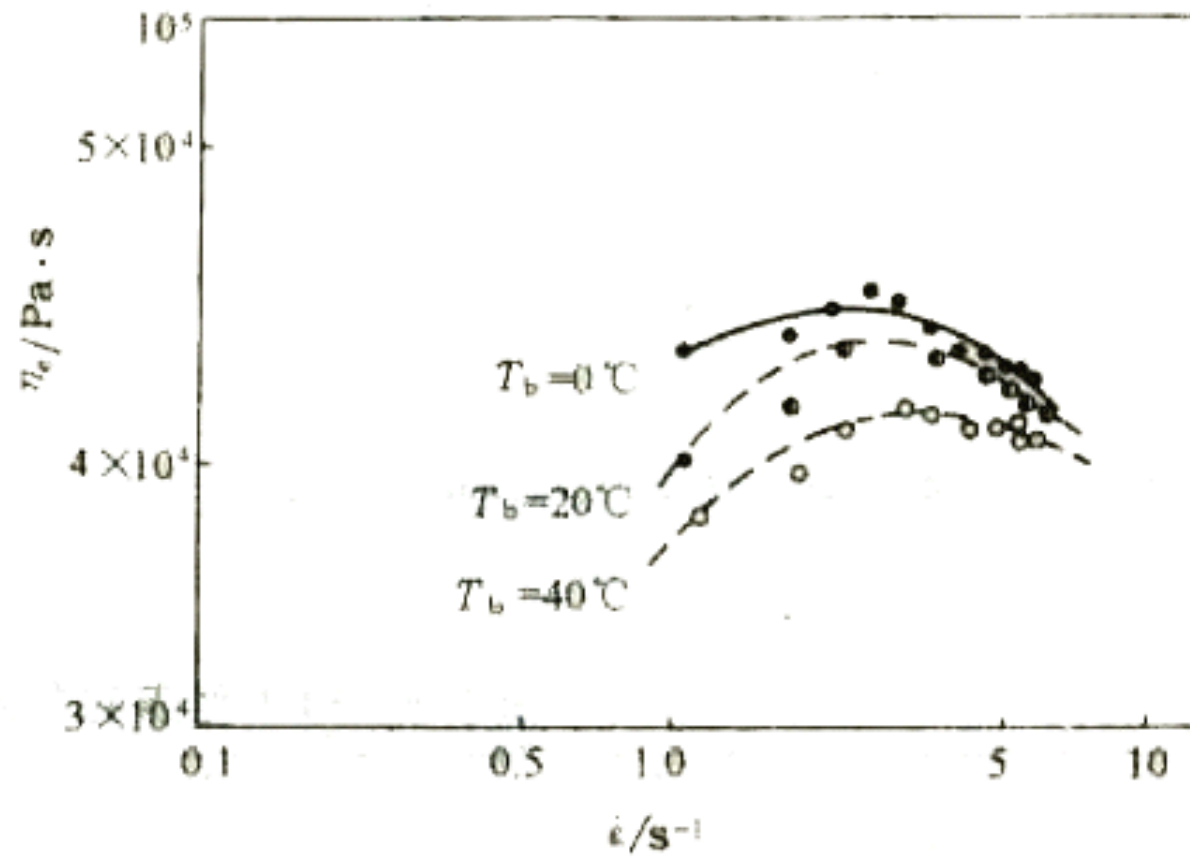


• **PAN**溶液:

↑ →  $\eta_e \uparrow$

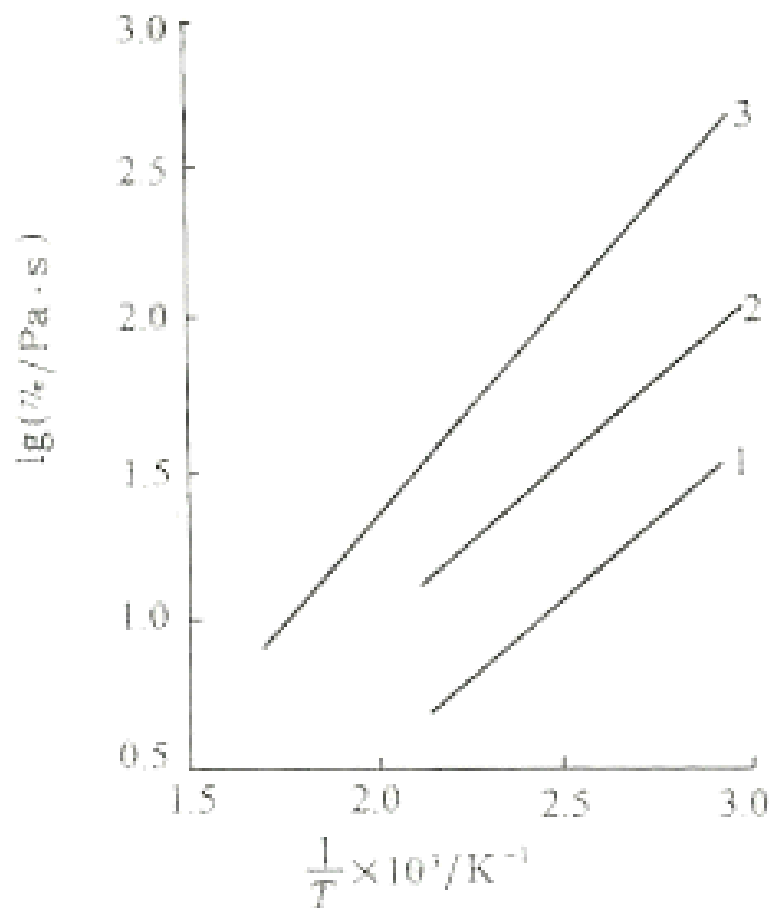
↑ ↑ →  $\eta_e \downarrow$

$\eta_e$ 有极大值




## 2. 温度的影响

- 温度变化范围较小时，符合**Arrhenius**方程：



$$\eta_e = A \exp E \eta_e / RT$$

图 聚合物熔体的拉伸粘度与温度的关系  
**1-PA6 2-PP 3-PET**



聚对苯二甲酸乙二酯:  $\eta_e = 0.073 \exp\left(\frac{5300}{T}\right) (P_a \cdot s)$

聚己内酰胺:  $\eta_e = 0.034 \exp\left(\frac{3250}{T}\right) (P_a \cdot s)$

聚丙烯:  $\eta_e = 0.004 \exp\left(\frac{3500}{T}\right) (P_s \cdot s)$

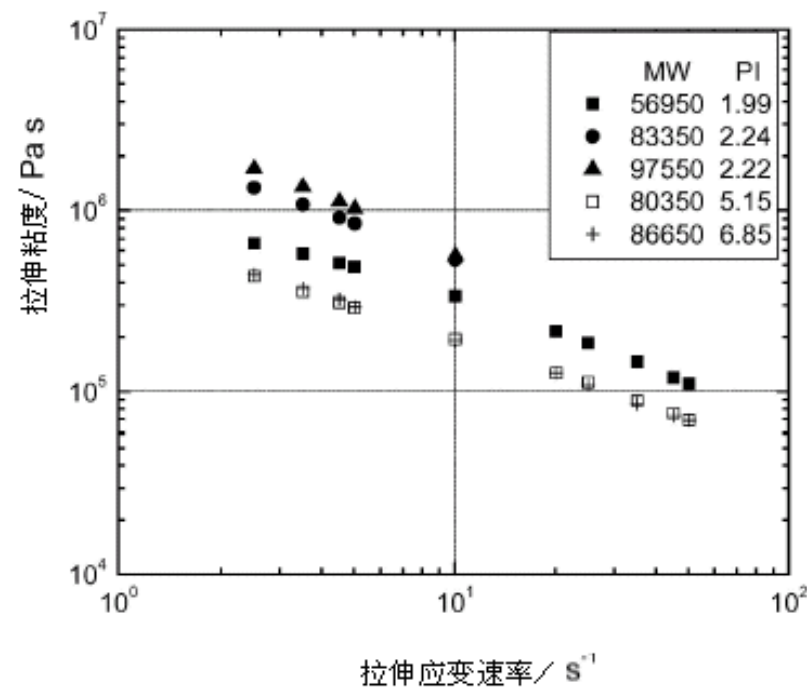
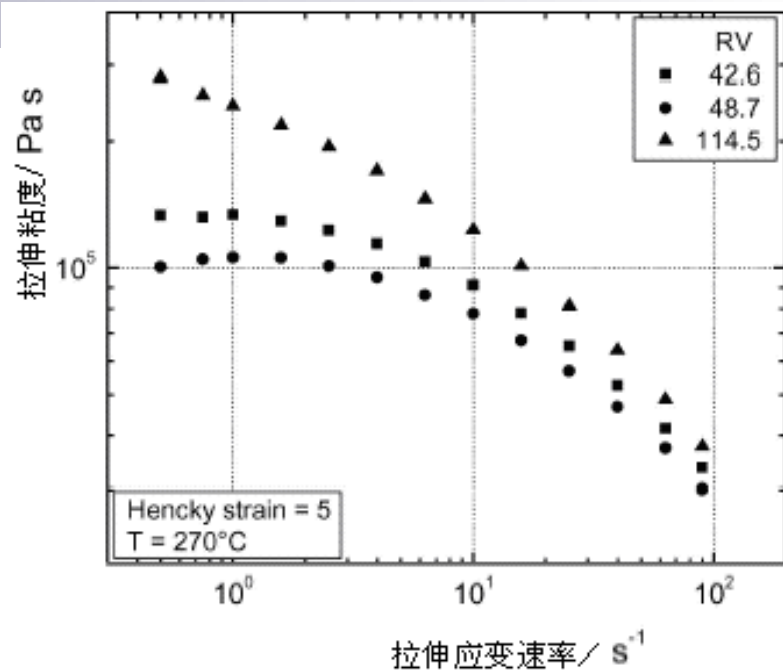
- 当温度变化范围较大时, 用**WLF**方程:

$$\lg \frac{(\eta_e)_T}{(\eta_e)_{T_0}} = \frac{9 \times 10^2 (T_0 - T)}{(51.6 + T_0 - T_g)(51.6 + T - T_g)}$$

### 3. 平均分子量及其分布的影响

平均分子量  $\uparrow \rightarrow \eta_e \uparrow$

分子量分布越窄  $\rightarrow \eta_e \downarrow$   
可纺性  $\uparrow$



## 4. 混合的影响

不同聚合物形成的共混体系

### (1) $\eta_e$ 与 $\dot{\epsilon}$ 的关系比较复杂

不同共混体系的拉伸粘度可能介于参与混合的两种聚合物的纯组分之间，也可能低于两种纯组分(取决于两组分分散状态)。

### (2) 加入固体添加剂形成的混合体系

固体添加剂含量  $\uparrow$ ，对流体的流动阻力  $\uparrow \rightarrow \eta_e \uparrow$

## 拉伸流动与切变流动比较

	拉伸流动	切变流动
速度场	纵向速度梯度场 $\dot{\varepsilon} = \frac{dV_1}{dx_1}$	横向速度梯度场 $\dot{\gamma} = \frac{dV_1}{dx_2}$
粘度	$\eta_e = \sigma_{11} / \dot{\varepsilon}$	$\eta_a = \sigma_{12} / \dot{\gamma}$
流动原因	拉伸应力	流体静压
边界约束	无	有
加工中作用	拉伸细化	流体输送





## 思考题

- 6 说明粘流活化能的意义及其在生产工艺中的应用。
- 7 总结影响纺丝流体剪切粘度的因素。
- 8 高压纺丝的原理是什么？
- 9. 什么是拉伸粘度？其影响因素有那些？

## 第三节 聚物流体的弹性

### 一、聚物流体弹性的表征

#### 1. 聚物流体弹性的表现

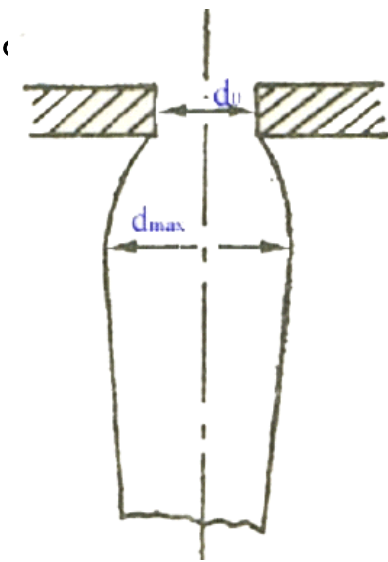
##### (1) 液流的弹性回缩

(由于内应力存在引起的弹性) 使纺丝流体形成细流, 将其突然切断后会产生弹性回缩。

##### (2) 巴拉斯Barus效应 (孔口胀大效应)

(管路中贮存的弹性能在出口处释放)

纺丝流体从喷丝孔挤出时, 在孔口处出现的细流胀大现象。



孔口胀大效应



### (3) 威森堡Weissenberg效应（爬杆效应） （法向应力差存在的表现）

纺丝流体在搅拌下在搅拌轴周围呈现凸面。

### (4) 剩余压力现象

纺丝流体沿孔道流动时，测定沿流向各点的压力，用外推法可求出出口处表压不为零，有剩余压力降  $\Delta P_{exit}$

## (5)反循环效应

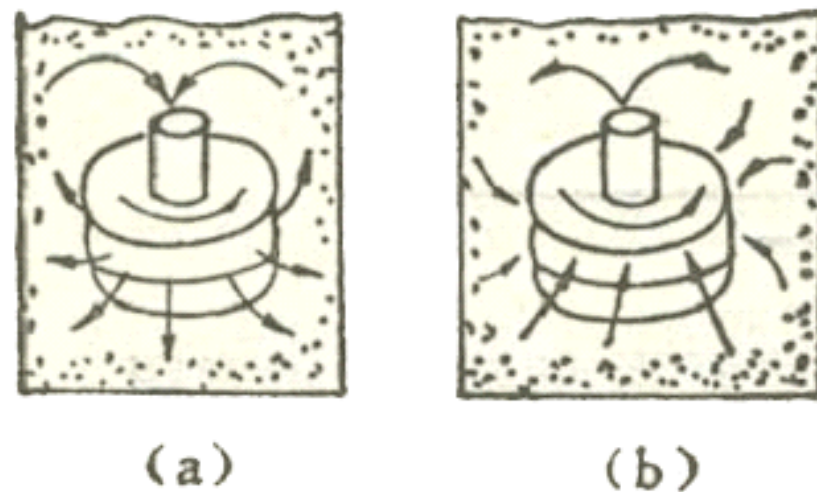


图 反循环效应  
(a) 小分子液体 (b) 纺丝流体

## (6)流体的蠕变松弛



## 2. 聚物流体具有弹性的机理

- 虎克体的弹性：小形变（普弹形变）（材料或原子偏离平衡位置）是分子键长、键角的变化，与内能变化有关。
- 聚物流体弹性：大形变，除内能变化外，主要是构象熵的变化，外力去除后可产生弹性回复。

聚物流体弹性的本质是分子链构象发生变化的熵弹性。

### 3. 纺丝流体弹性的表征

(1) 第一法向应力差函数  $\psi_1(\dot{\gamma})$

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = \psi_1(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}^2$$

非弹性体:  $\psi_1(\dot{\gamma}) = \mathbf{0}$

弹性体:  $\psi_1(\dot{\gamma}) \neq \mathbf{0}$

$\psi_1(\dot{\gamma}) \uparrow \rightarrow$  弹性  $\uparrow$

(2) 剪切弹性模量 **G** 或拉伸弹性模量 **E**

$$G = \sigma_{12} / \dot{\gamma} \quad \mathbf{G} \uparrow \quad \text{弹性} \downarrow$$

$$E = \sigma_{11} / \dot{\varepsilon} \quad \mathbf{E} \uparrow \quad \text{弹性} \downarrow$$

(3) 松弛时间  $\tau = \eta / G$      $\tau \uparrow$     弹性  $\uparrow$

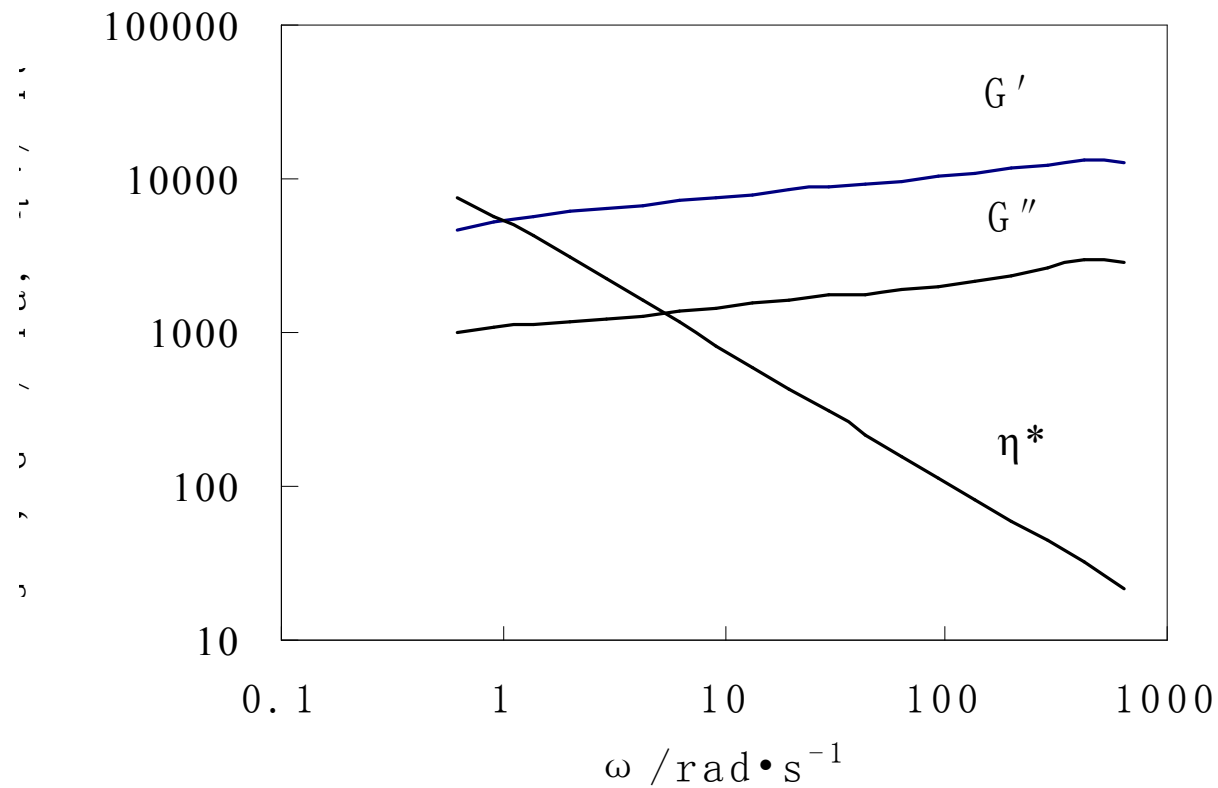
(4) 储能模量 **G'** 或虚数粘度  $\eta''$

(用动态热机械分析测)

复数粘度  $\eta^* = \eta' + i\eta''$

复数模量  $G^* = G' + iG''$

- $G' = \omega \eta''$  —— 表征弹性的贮存
- $G'' = \omega \eta'$  —— 表征粘性的损耗

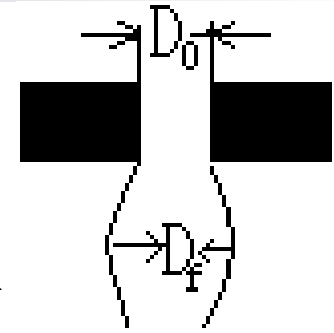


**SPI水溶液搅拌4h后的动态流动曲线 (20°C, 10wt%)**



## 5. 胀大比 $B_0$

无拉伸力作用下，细流的最大直径与喷丝孔径之比。一般 $B_0$ 为**1-2.5**。



自由流出胀大比  $B_0 = \frac{D_f}{D_0}$

受拉伸力胀大比  $B = \frac{D}{D_0}$

**PET, PA:  $B_0 = 1 - 1.5$**

**等规PP:  $B_0 = 1.5 - 2.5$**

**6. 出口压力降  $\Delta P_{\text{exit}}$  (见下节)**



## 二、聚物流体弹性和胀大比的影响因素

纺丝流体在流动中会产生弹性能储存，纺丝流体挤出胀大的原因就是来自于弹性。

{ 入口效应储存弹性能  
管道流动中储存弹性能

在喷丝孔出口处释放这些弹性，表现为挤出胀大。

## • 入口效应产生的法向应力

纺丝流体细流从大截面变化到小截面发生流线收敛，流速增加产生纵向速度梯度  $\partial v_x / \partial x$ ，导致具有缠结点的粘弹流体产生拉伸弹性形变，产生法向应力  $\mathbf{N}_0$ （与拉伸方向相反）。 $\mathbf{N}_0$  在毛细管中松弛后，在出口处有剩余法向应力  $N'$

$$N' = N_0 \exp(-t^* / \tau)$$

$t^*$  — 通过孔道的时间       **$10^{-4} \sim 10^{-2}$  sec**

$\tau$  — 松弛时间       **$0.1 \sim 0.3$  sec**



- 孔道内剪切流动中产生法向应力差

孔道内剪切流动中，由于横向速度梯度  $\frac{\partial v_x}{\partial y}$  的存在，会使大分子产生形变，贮存弹性能而产生法向应力差。

$$N'' = \psi_1(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}^2$$

- 孔口处总法向应力差

$$N = N' + N'' = N_0 \exp(-t^*/\tau) + \psi_1(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}^2$$

因为  $t^* = \frac{\pi R_0^2 L}{Q}$  (Q—喷丝孔流量)

$$\dot{\gamma} = \frac{(1/n+3)}{\pi R^3} Q \quad t^* = \frac{(1/n+3)L}{R_0 \dot{\gamma}}$$

所以  $N = N_0 \exp\left(-\frac{(1/n+3) \cdot L/R_0 \cdot 1/\dot{\gamma}}{\tau}\right) + \psi_1(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}^2$

# 1. 结构因素

## (1) 分子量

$\overline{M}_n \uparrow \longrightarrow$  分子活动能力降低,  $\tau \uparrow$  **N**  $\uparrow$   
弹性  $\uparrow$  **B<sub>0</sub>**  $\uparrow$

例如: 弹性 **PP > PET, PA**

## (2) 分子量分布

分子量分布加宽  $\overline{M}_w / \overline{M}_n \uparrow \longrightarrow \tau \uparrow$   
弹性  $\uparrow \uparrow$  **B<sub>0</sub>**  $\uparrow \uparrow$

例如: 弹性塑料级 **PP > 纤维级 PP**

### (3) 支链结构

长链分支  $\uparrow$   $\longrightarrow$  分子活动能力降低,  
 $\tau \uparrow$  **N**  $\uparrow$   
弹性  $\uparrow$  **B<sub>0</sub>**  $\uparrow$

### (4) 分子链的刚柔性

分子链刚性  $\uparrow$   $\longrightarrow$   $\tau \uparrow$  弹性  $\downarrow$  **B<sub>0</sub>**  $\downarrow$  涤纶  
分子链柔性  $\uparrow$   $\longrightarrow$   $\tau \uparrow$  弹性  $\uparrow$  **B<sub>0</sub>**  $\uparrow$  丙纶

## 2. 加工条件

(1) 温度  $T \uparrow$   $\tau \downarrow$  弹性  $\downarrow$   $\mathbf{B}_0 \downarrow$

(松弛过程加快, 贮存弹性能  $\downarrow$ )

(2) 浓度  $\mathbf{C} \uparrow$   $\eta \uparrow$   $\tau \uparrow$  弹性  $\uparrow$   $\mathbf{B}_0 \uparrow$

(3) 切变速率  $\dot{\gamma} \uparrow$   $\sigma_{11} - \sigma_{22} \uparrow$  弹性  $\uparrow$   $\mathbf{B}_0 \uparrow$

(4) 固体填料的影响

填料浓度  $\uparrow$  弹性  $\downarrow$   $\mathbf{B}_0 \downarrow$



## (5) 流动中的几何条件

### ① 入口区形状

入口区形状决定了大部分弹性能储存。

入口尺寸变化  $\uparrow$ ，入口获得弹性能  $\uparrow$  弹性表现程度  $\uparrow$

从积液区到毛细孔的直径收缩比  $D_R/D \uparrow \longrightarrow$

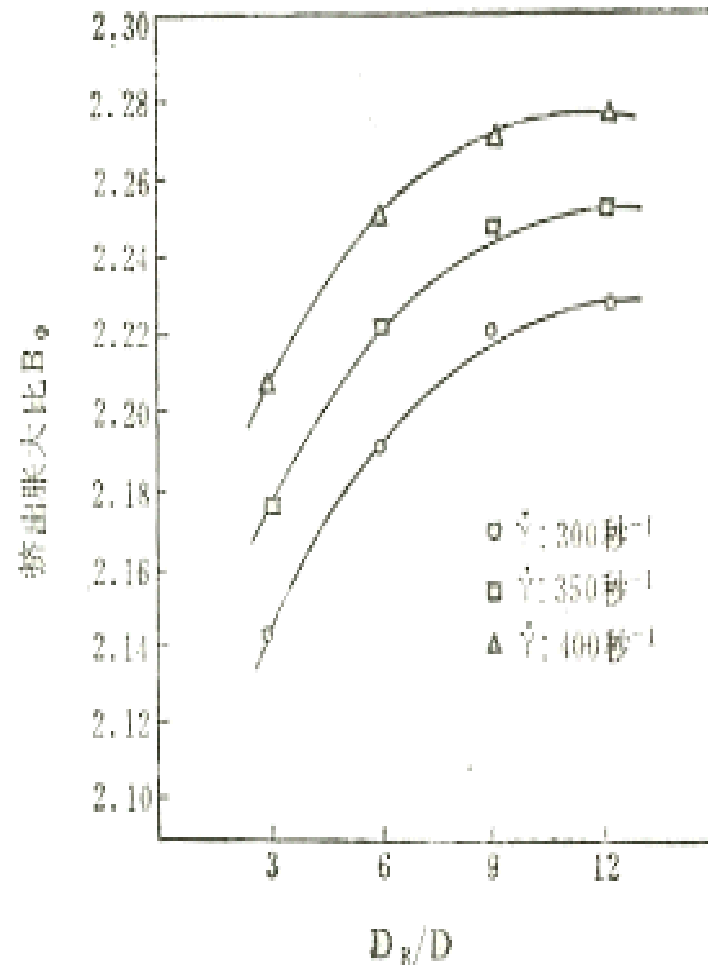
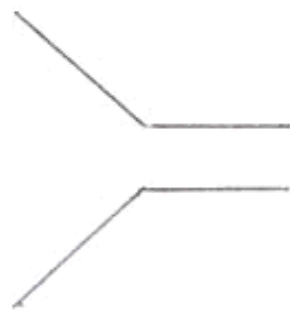
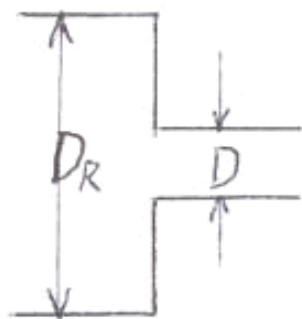
贮存弹性能  $\uparrow$   $B_0 \uparrow$

### ② 长径比 $L/D \uparrow$

有利于松弛  $\longrightarrow$  弹性  $\downarrow$   $B_0 \downarrow$

### ③ 喷丝孔直径 $D$

$D \uparrow$ ，切变速率  $\downarrow$   $N \downarrow$   $B_0 \downarrow$ ，弹性效应明显减弱。



(c)  $M_0 - D_R/D$



## (6) 卷绕张力 $F_{exit}$

$$\left(\frac{B}{B_0}\right)^6 = 1 - \frac{\tau}{\eta} \frac{4F_{exit}}{\pi d^2} \cdot \frac{B^2}{B_0^6}$$

$F_{exit} \uparrow$   $B \downarrow$

**PA, PET** 卷绕张力影响不明显

**PP, PE, PS** 卷绕张力影响明显

所以高速纺时挤出胀大不明显。



### 三、弹性对纺丝成形的影响


#### 1. 具有一定的弹性是正常纺丝所必须的

挤出胀大使纺丝稳定、均匀；另外也是成品纤维性能所必须的，也是高聚物流体本身的特性。



## 2. 弹性过大，会给纺丝成形带来不利的影响

- (1) 弹性过大，挤出胀大过大，高聚物流体易粘喷丝板面。
- (2) 弹性过大，异形纤维预期断面达不到要求。
- (3) 弹性过大，使初生纤维纤度不匀
- (4) 弹性过大，使熔体破裂形成毛丝、断丝
- (5) 弹性过大，使纺丝速度受到限制。



**PP**比**PET**纺丝流体的非牛顿性强，弹性显著， $\tau$ 值和 $\psi$ 值越大，总法向应力差和胀大比越大。因此流体的粘弹本质是决定胀大比的内因。

适当提高纺丝温度，控制适宜的分子量，适当增大喷丝孔径（**0.4mm**），以及增大喷丝孔长径比（**L/D**值大于**2**）和降低剪切速率。都是可以减小细流的胀大比，改善**PP**的可纺性能。

## 第四节 聚合物流体在管道中的流动

### 一、聚合物流体在管道中的流动参数

#### 1. 管道中的剪切应力

$$\sigma_{12} = F/A$$

**A:** 某流层的面积

**F:** 剪切力

$$2\pi rL \sigma_{12} = \Delta p \pi r^2$$

$$\left( \sigma_{12} \right)_r = \frac{r\Delta p}{2L} \quad \left\{ \begin{array}{ll} \sigma_{12} = 0, & \mathbf{r=0} \text{时} \\ \left( \sigma_{12} \right)_w = \frac{R\Delta p}{2L} & \mathbf{r=R} \text{时} \end{array} \right.$$

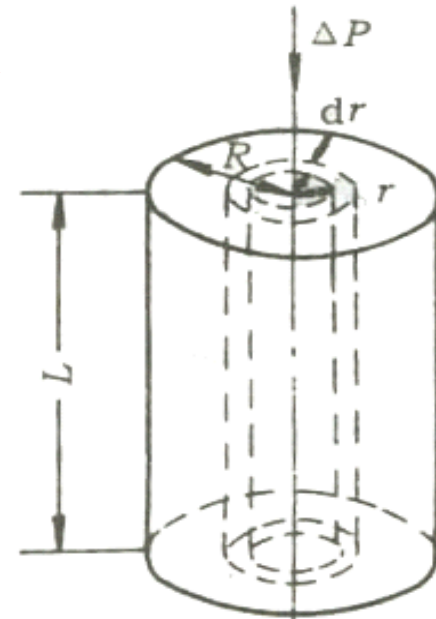


图 流体在圆形管道中的流动



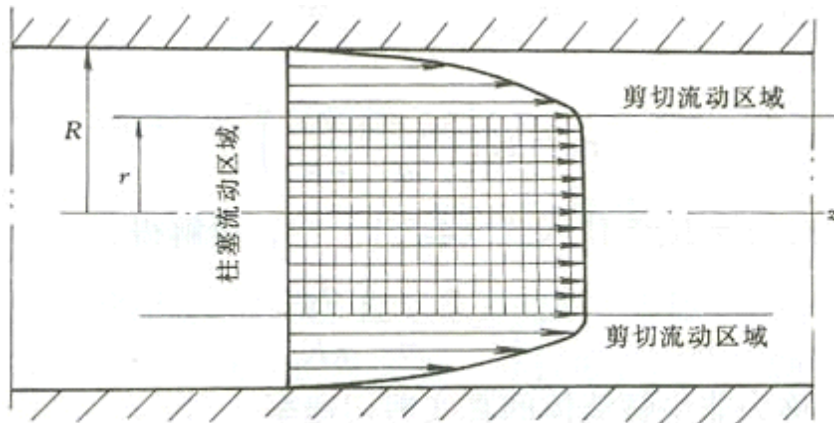
## 2. 管道中的流动线速度

$$\sigma_{12} = K\dot{\gamma}^n \quad \dot{\gamma} = \left(\frac{1}{K}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot \sigma_{12}^{\frac{1}{n}} \quad \text{令 } m = \frac{1}{n} \quad k = \left(\frac{1}{K}\right)^{\frac{1}{n}}$$

$$\dot{\gamma} = -\frac{dv}{dr} = k\sigma^m \quad \sigma_{12} = \frac{r\Delta p}{2L} \quad -dv = k\left(\frac{\Delta p}{2L}\right)^m r^m dr$$

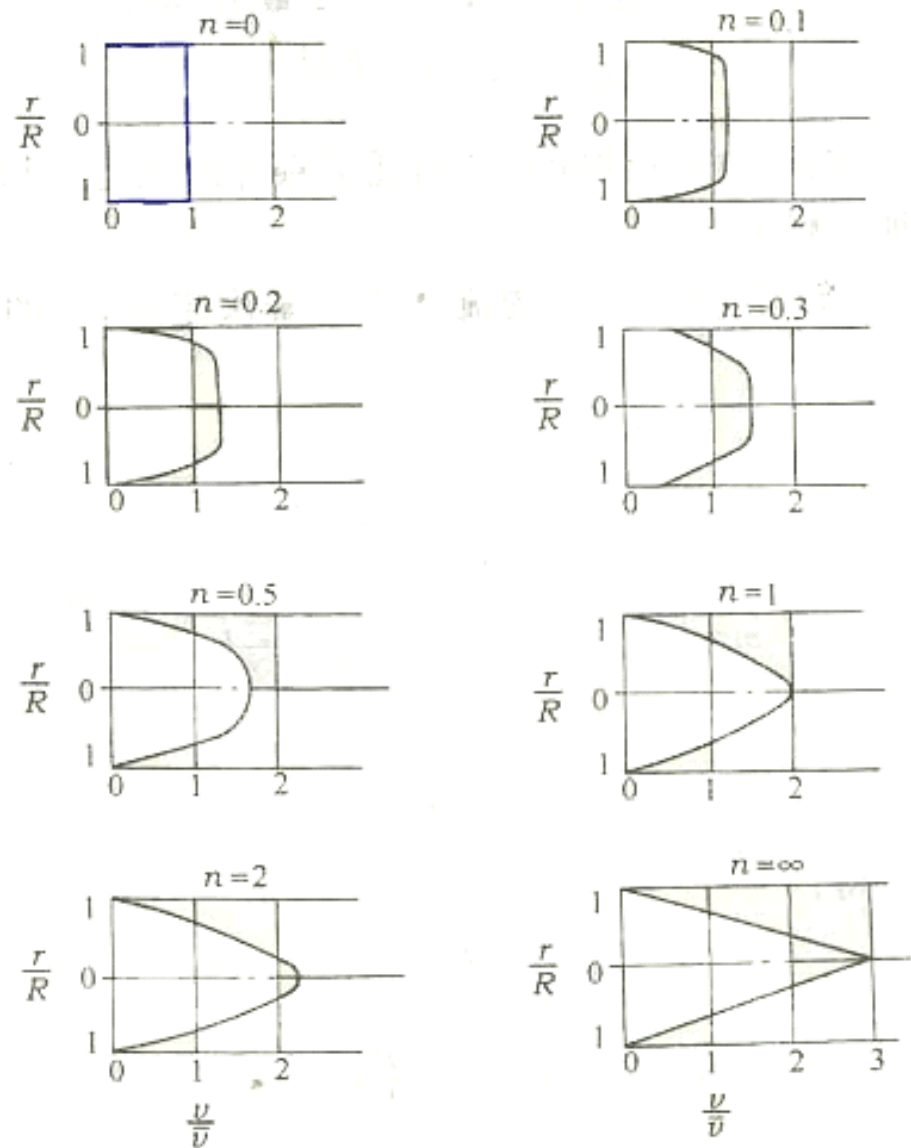
积分  $\int_{V_r}^{V_{R=0}} -dv = \int_r^R k\left(\frac{\Delta p}{2L}\right)^m r^m dr$

$$V(r) = k\left(\frac{\Delta p}{2L}\right)^m \cdot \frac{1}{m+1} \left(R^{m+1} - r^{m+1}\right)$$



图：圆形流动的柱塞流动速度分布

- **$n=0$   $m=\infty$**  不流动
- 对于切力变稀型流体  
 **$n < 1$   $m > 1$**  流线为柱塞形
- 对于牛顿流体  
 **$n=1$   $m=1$**  流线为抛物线形
- 对于胀流型流体  
 **$n > 1$   $m < 1$**  流线为趋于锥形



图：不同n值的流体在圆形管道中流动时的速度分布

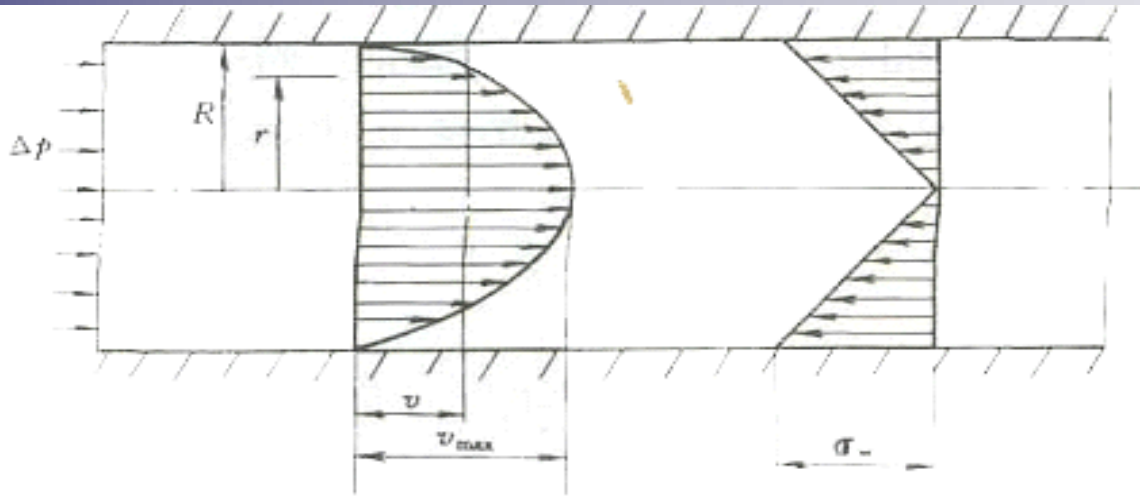


图 牛顿型流体在圆管中的速度和应力

$$V_0 = \frac{R^2 \Delta P}{4 \eta L} \quad r=0$$

$$V_R = 0 \quad r=R$$

平均流速为中心流速的 **1/2**,

$$V = V_0 / 2 = \frac{R^2 \Delta P}{8 \eta L}$$

### 3. 平均体积流速 $Q$

$$dQ = 2\pi r dr \cdot V(r)$$

$$Q = \int_0^R 2\pi \cdot V(r) dr = \frac{\pi k \Delta p^m \cdot R^{m+3}}{(2Lc)^m \cdot (m+3)} = k \left( \frac{R \Delta P}{2Lc} \right)^m \cdot \left( \frac{\pi R^3}{m+3} \right)$$

### 4. 孔壁上的切变速率 $\dot{\gamma}_w$

$$\because \dot{\gamma}_w = k \sigma_{12}^m = k \left( \frac{R \cdot \Delta P}{2Lc} \right)^m \quad \because Q = k \left( \frac{R \Delta P}{2Lc} \right)^m \cdot \left( \frac{\pi R^3}{m+3} \right)$$

$$\therefore \dot{\gamma}_w = \frac{3n+1}{4n} \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right)$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{Q(3+m)}{\pi R^3} = \frac{Q(3+1/n)}{\pi R^3} = Q \left( \frac{3n+1}{n} \right) \cdot \frac{1}{\pi R^3} = \frac{3n+1}{4n} \cdot \frac{4Q}{\pi R^3}$$

## 5. 非牛顿指数 $n$

为了求取  $n$ ，可在一系列  $\Delta p$  下测定流量  $Q$ 。

假定流体为牛顿流体，按  $(\sigma_{12}) = \frac{R\Delta P}{2Lc}$  算出  $\sigma_{12}$

按  $\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3}$  算出表观切变速率  $\dot{\gamma}_a$ （即表观上符合

牛顿方程时的剪切速率），作  $\lg \sigma_{12} - \lg \dot{\gamma}_a$  的流动曲线，直线的斜率即为牛顿指数  $n$ 。

$$n = \frac{d \lg \sigma_{12}}{d \lg \dot{\gamma}_a}$$

## 二、聚物流体在管道中的弹性行为

### 1. 末端效应与修正

被挤出的聚合物熔体通过一狭窄的喷丝孔，即使其很短也会有很大压力降，这种现象称末端效应。

在忽略流体的动能和位能变化的前提下，总压力降由以下三部分组成：

$$\text{总压力降 } \Delta p = \Delta P_{en} + \Delta P_c + \Delta P_{exit}$$

$\Delta P_{en}$  — 入口压力降； $\Delta P_c$  — 毛细管流动中的粘性损失；

$\Delta P_{exit}$  — 出口压力降

其中：  $\Delta P_{en} = \Delta P_{vi} + \Delta P_{el}$

$\Delta P_{vi}$  — 入口处粘性损失（不足**5%**）；

$\Delta P_{el}$  — 入口处贮存的弹性能（占**95%**）

## **(1)** 压力修正

计算喷丝孔壁真实的切应力  $\sigma_w$  时，不能直接用测定的总压力降  $\Delta P$ ，应扣除入口和出口的压力降

$$\sigma_w = \frac{\Delta P_c R}{2L} = \frac{(\Delta p - \Delta P_{en} - \Delta P_{exit}) R}{2L}$$

## 压力分布测定法

用模拟喷丝孔上若干感应片（应变片）测得入口区和沿毛细管长度上几点处的压力，得到  $\Delta P-x$  的压力分布曲线，将其线性部分的两端分别外推就可以确定出  $\Delta P_{en}$  和  $\Delta P_{exit}$

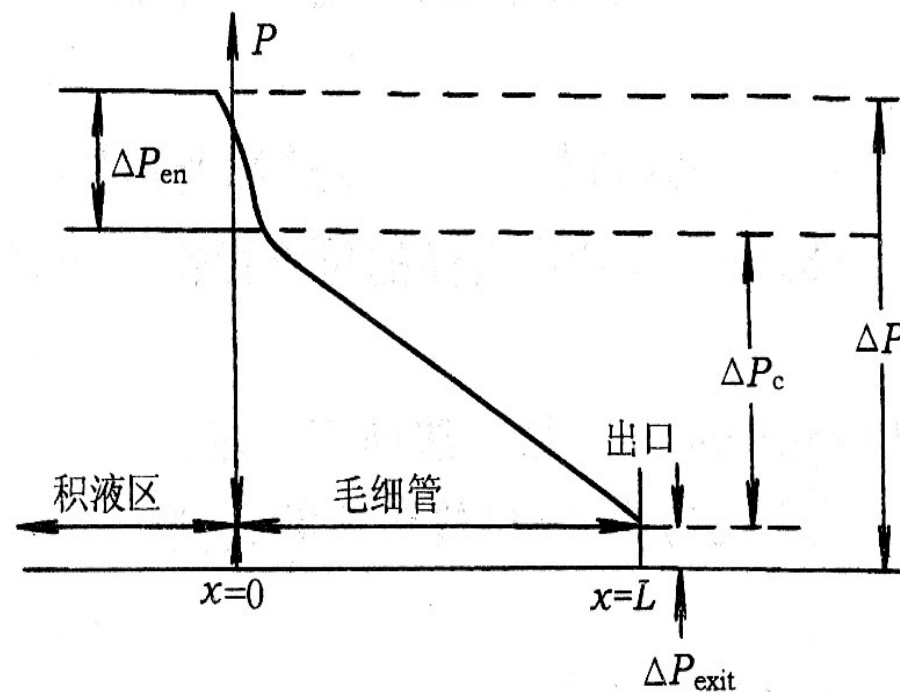


图 7-66 毛细孔流动的压力分布曲线



## (2) 长度修正

$$\Delta P - (L/D)$$

斜线外推至压力为零，

则可得该剪切速率  $\dot{\gamma}$

下虚线的毛细管长径比  $n_{cor}$

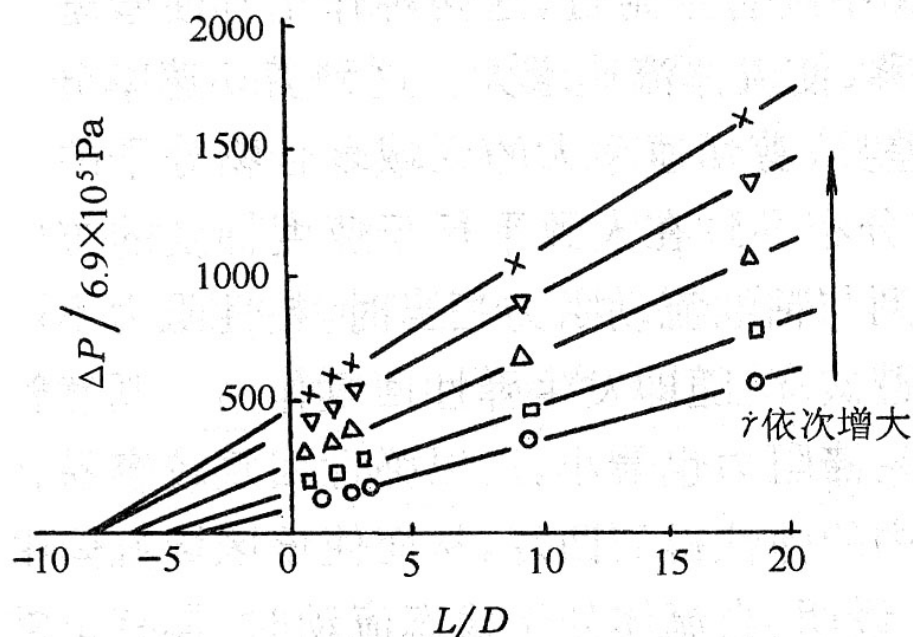


图 7-68 确定末端修正的 Bagley 作图

贝格里 (**Begely**) 计算毛细管壁上的真实剪切应力  $\sigma_w$

的修正式是:

$$\sigma_w = \frac{\Delta P R}{2(L + L_{cor})} = \frac{\Delta P}{2 \left[ (L/R) + n_{cor} \right]}$$

$$\text{末端修正系数 } n_{cor} = n_{en} + n_{exit}$$

## 2. 不稳定流动

流体整体的不稳定流动——熔体破裂

由流体表层发展的不稳定流动——鲨鱼皮

橘皮  
竹节

•••••

破裂

